UNIVERSITÉ D'ALGER

FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE D'ALGER

ANNÉE 1912 — N° 2

ÉTUDE

Sur les différents procédés de dosage

de la Glycérine dans les Vins

THÈSE

POUR

LE DOCTORAT D'UNIVERSITÉ

(Mention Pharmacie)

présentée et soutenue publiquement, le 15 Mai 1912

PAR

Ulysse BARDY

Né à Montmiral, le 17 Décembre 1888

Pharmacien de 1re Classe

Ex-Interne des Hôpitaux

Ex-Préparateur de Matière Médicale et de Chimie

MEMBRES DU JURY :

MM. Théodore MALOSSE, Professeur de Chimie médicale et Toxicologie. — *Président.*

HÉRAIL, Professeur de Matière médicale et Thérapeutique.

SAMBUC, chargé de cours de Chimie biologique.

Henri MALOSSE, chargé des fonctions d'agrégé, chaires de chimie et de physique. — *Juges.*

ALGER

IMPRIMERIE AGRICOLE. — F. MONTÉGUT

12, Rue Charras, 12

1912

UNIVERSITÉ D'ALGER

FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE D'ALGER

ANNÉE 1912 — N° 2

ÉTUDE

Sur les différents procédés de dosage

de la Glycérine dans les Vins

THÈSE

POUR

LE DOCTORAT D'UNIVERSITÉ

(Mention Pharmacie)

présentée et soutenue publiquement, le 15 Mai 1912

PAR

ACAD. LUGD.BAT. BIBL.

Ulysse BARDY

Né à Montmiral, le 17 Décembre 1888

Pharmacien de 1re Classe

Ex-Interne des Hôpitaux

Ex-Préparateur de Matière Médicale et de Chimie

MEMBRES DU JURY :

MM. Théodore MALOSSE, Professeur de Chimie médicale et Toxicologie. — *Président.*

HÉRAIL, Professeur de Matière médicale et Thérapeutique.

SAMBUC, chargé de cours de Chimie biologique.

Henri MALOSSE, chargé des fonctions d'agrégé, chaires de chimie et de physique. — *Juges.*

NOTA. — La Faculté n'entend donner aucune approbation ni improbation aux opinions émises dans les thèses ; ces opinions doivent être considérées comme propres à leurs auteurs.

FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

DOYEN..... MM. CURTILLET (I. ✪).
ASSESSEUR..... VINCENT (I. ✪).

PROFESSEURS

Anatomie..... MM.	WEBER (I. ✪).
Anatomie pathologique et histologie..	POUJOL (I. ✪)
Physiologie.....	REY (✱ I. ✪).
Clinique médicale.....	ARDIN-DELTEIL (I. ✪).
Clinique chirurgicale.....	VINCENT (I. ✪).
Clinique des maladies des pays chauds et des maladies syphilitiques et cutanées.....	BRAULT (✱ I. ✪).
Clinique chirurgicale infantile et orthopédie.....	CURTILLET (I. ✪).
Clinique obstétricale.....	ROUVIER (✱ I. ✪).
Clinique ophtalmologique.....	CANGE (A. ✪).
Chimie médicale et toxicologie.....	MALOSSE (I. ✪ ✪).
Physique médicale et biologique.....	GUILLEMIN (✱ I. ✪).
Pharmacie.....	BATTANDIER (I. ✪).
Matière médicale et thérapeutique....	HÉRAIL (I. ✪).
Histoire naturelle médicale.....	TRABUT (✱I.✪MA.O✪)
Pathologie générale, microbiologie et parasitologie.....	SOULIÉ (I. ✪).
Hygiène et médecine légale.....	CRESPIN (I. ✪).

CHARGÉ DE COURS

Chimie biologique..... M. SAMBUC (I. ✪).

CHARGÉS DES FONCTIONS D'AGRÉGÉ

Chaires d'anatomie et de physiologie. MM	LEBLANC (A. ✪).
Chaires de pathologie et de clinique internes.....	GILLOT (A. ✪).
Chaires de pathologie et de clinique externes et de clinique obstétricale.	E. CABANES (A. ✪). FUSTER.
Chaires de chimie et de physique.....	MALOSSE (A. ✪).
Chaires de pharmacie et de matière médicale.....	MUSSO.
Section de médecine générale.....	RAYNAUD.
Section de parasitologie et sciences naturelles appliquées à la médecine..	VIGUIER.
Section d'anatomie.....	ARGAUD (A. ✪).

A LA MEMOIRE DE MES GRANDS PÈRES

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

A MA GRAND MÈRE

A MON COUSIN ALBERT CABROL
Pharmacien de 1re classe

A MA FAMILLE

A MON PRÉSIDENT DE THÉSE

MONSIEUR LE PROFESSEUR THÉODORE MALOSSE

Professeur de Chimie médicale et toxicologie

A MES JUGES

M. HÉRAIL

Professeur de matière médicale et de thérapeuthique

M. SAMBUC

Chargé de cours de Chimie biologique

HENRI MALOSSE

Chargé des fonctions d'agrégé de Chimie et de Physique

A LA MÉMOIRE DE MON MAITRE

Monsieur CHAPUS

Chargé des fonctions d'agrégé d'Histoire Naturelle

Pharmacien en Chef de l'Hôpital Civil de Mustapha

A MES MAITRES DE LA FACULTÉ DE TOULOUSE

A MES MAITRES DE LA FACULTÉ D'ALGER

A TOUS MES AMIS

AVANT-PROPOS

Parvenu à la fin de mes études en pharmacie, avant de quitter pour toujours cette Faculté où peut-être se sont écoulés les moments les plus agréables de ma vie, la reconnaissance m'impose un devoir qu'il m'est doux de remplir.

Qu'il me soit permis de rappeler l'accueil bienveillant que me fit M. le professeur Théodore Malosse à mon arrivée à Alger ; durant trois années j'ai suivi avec un réel plaisir ses cours aussi clairs qu'interessants. Il a bien voulu m'accepter comme préparateur de Chimie, il m'a inspiré le sujet de ma thèse et m'a aimablement guidé dans ma tâche, me diminuant les difficultés qui m'auraient peut-être arrêté. Qu'il veuille bien recevoir ici l'hommage de ma profonde gratitude.

Je ne saurais oublier M. le professeur Hérail de qui j'ai été le préparateur durant une année et qui m'a toujours témoigné une bienveillance paternelle. Qu'il me permette de le remercier de ses bons renseignements, de ses consils amicaux, de l'intérêt qu'il m'a porté durant toutes mes études.

Je n'oublie pas non plus M. le professeur Henri Malosse, qui a bien voulu s'intéresser à mon travail, me faisant profiter de sa longue expérience.

Il m'est très agréable de remercier ici M. Wunschendorff, chef des travaux de chimie et de physique, qui durant trois années a si largement contribué à mon instruction pratique. Qu'il soit assuré de ma vive sympathie.

En terminant j'adresserai un respectueux hommage à la mémoire de mon regretté maître M. le professeur Chapus, pharmacien chef de l'hôpital de Mustapha, dont l'appui me fût si précieux durant mes années d'internat.

Au cours de mes études j'ai contracté des amitiés sincères et durables ; c'est le cœur serré que je dis adieu à ceux qui dès demain seront peut-être perdus à jamais, à ceux qui déjà ont été dispersés par les nécessités de la vie. Mais j'aurai toujours un bien vif plaisir à revivre par la pensée les heures gaies de notre vie insouciante d'étudiant, les moments inoubliables passés dans la salle de garde. Je rappellerai les noms si chers de mes camarades de garde, anciens internes en médecine ou en pharmacie : Pirène, Siché, Pesle, Filippi, Hamelin, Grech, Domergue, Bit, Lemoine, Demilly, Maury, Deshayes, Bernard, Laquière, Rançon, Bascoul, Derrieu.

Qu'ils soient tous assurés de mon inaltérable amitié.

INTRODUCTION

La chimie scientifique et rationnelle des vins est une science neuve et la plupart des produits normaux ou frauduleusement ajoutés qu'on y découvre n'ont pu être isolés plus ou moins purs que dans ces dernières années. Si nous parcourons les traités de chimie analytique de chimie agricole ou alimentaire publiés avant 1860, nous voyons que les auteurs consacrent à peine quelques pages à l'étude des vins ; beaucoup se bornent même à décrire l'alcoométrie.

C'est surtoutdepuis les admirables recherches de Pasteur et Gautier que l'œnologie a fait des progrès immenses ; durant ces dernières années des ouvrages entiers ont été consacrés à l'étude chimique du vin, étude qui a fait aussi l'objet de nombreux articles de nos journaux et revues scientifiques, d'intéressantes communications à l'académie des sciences.

Le développement de cette branche importante de la chimie tient à deux causes essentielles. Tout d'abord, et principalement, il est lié aux progrès réalisés en chimie depuis une trentaine d'années. Le vin, est un liquide des plus complexes et il est facile de comprendre que les méthodes imparfaites de recherche et de dosage d'il y a trente ans n'aient pas permis l'isolement de ses divers constituants.

En second lieu à cette époque la nécessité de connaître scientifiquement la composition du vin ne se faisait pas sentir. En effet, on fraudait peu, ou bien

alors la fraude était parfois si grossière qu'on n'avait point besoin de recourir à l'analyse chimique pour la déceler. De nos jours au contraire, on fraude beaucoup, et grâce aux progrès de la chimie, on fraude d'une façon toute scientifique. L'analyse chimique minutieuse devient indispensable pour reconnaître la fraude, c'est une nécessité commerciale.

Mais quoique l'œnologie ait fait de grands progrès, nous sommes bien obligés de constater que cette science est encore imparfaite. Certains points restent obscurs, malgré les efforts des chimistes les plus éminents. Ainsi, comme nous le verrons au cours de notre étude, de nombreux procédés ont été indiqués pour doser la glycérine dans le vin ; mais pas une de ces méthodes ne permet un dosage exact. Pourtant ce dosage a une grande importance, importance qui deviendra bien plus considérable lors qu'on aura une méthode irréprochable.

La Chambre de Commerce de Paris l'a bien reconnu, et elle a par tous les moyens cherché à stimuler l'ardeur des œnologistes.

Nous n'essaierons pas de trouver cette méthode rigoureusement exacte et à l'abri de toute critique, que tant d'autres, bien plus autorisés que nous, ont vainement cherchée ; le temps et surtout la compétence nécessaires nous font défaut. Nous nous bornerons à décrire les nombreuses méthodes proposées dans ces dernières années ; nous essaierons ensuite celles qui nous paraissent les plus simples et en même temps les plus exactes. D'après nos résultats expérimentaux, nous dirons quelle est, à notre avis, la méthode la plus recommandable, à l'heure actuelle.

CHAPITRE I

Provenance de la glycérine du vin
Utilité de son dosage

La glycérine se produit d'une façon constante dans toutes les fermentations alcooliques ; dans le vin en particulier, c'est un produit direct de la fermentation du glucose. Elle semble ainsi un composé, intermédiaire entre les alcools proprement dits et les sucres, résultant du dédoublement normal des molécules de glucose que renferment les moûts de raisin. Ce dédoublement dû aux levures alcooliques ou saccharomyces s'opère en donnant de l'alcool (environ 50 0/0), de la glycérine (environ 5 0/0), de l'acide succinique (environ 1 0/0), du gaz carbonique et des produits divers. D'après Pasteur, 100 parties de sucre pur fournissent seulement 2 g. 5 à 3 g. 5 de glycérine.

Dans son traité sur l'analyse et la sophistication des vins M. Gautier donne quelques résultats de dosage de glycérine dans différents vins ; pour lui, la quantité normale contenue dans un litre de vin ordinaire varie de 4 à 10 g. ; 1 litre de Bourgogne en contiendrait de 4 g. 34 à 8 g. ; 1 litre de Bordeaux de 6 g. 97 à 7. 43 ; Chancel a trouvé 6 g. 5 à 7 g. 5 pour les vins du Midi ; Fausto Sestini a dosé par le procédé de Pasteur de 4 g. 9 à 17 g. 5 de glycérine dans les vins d'Italie. Mais il est certain, dit M. Gautier, que dans les vins, particulièrement dans ceux des pays chauds cette substance est mélangée à d'autres produits et elle a été confondue avec des corps

qui lui sont analogues, tels que la mannite, le glycol, la lévulose et peut-être l'érythrite. La proportion de glycérine par litre est très différente suivant que l'on considère des vins de liqueur, des vins ordinaires, des vins ayant subi l'action de microorganismes pathogènes ; les vins moëlleux sont généralement assez riches en glycérine. M. J. Laborde, préparateur à la station agronomique de Bordeaux, conclut que la plupart des maladies du vin peuvent se développer bien que cette boisson renferme une quantité normale de glycérine que certaines de ces maladies, telles que la fermentation mannitique, la piqûre, la casse et peut-être la tourne ne font pas varier la proportion initiale de cet élément, tandis que d'autres comme celles qui sont dues au mycoderma vini ou fleurs de vin, au microbe de la mère du vinaigre et au ferment de l'amertume peuvent la faire diminuer notablement. Dans la maladie de l'amertume en particulier, on a une diminution très marquée de la quantité de glycérine qui subit une sorte de fermentation.

Mais, dans certains cas, toute la glycérine ne provient pas de la fermentation de la glucose ; une certaine quantité, qui d'après M. Blarez, peut doubler la quantité normale, se trouve renfermée dans les raisins atteints de pourriture noble. Pour fabriquer certains grands vins de Sauternes, du Rhin, on laisse le raisin sur le cep après maturité : le grain se dessèche, le jus se concentre, le raisin pourrit ; cette altération dite pourriture noble est due au développement d'un champignon parasite, le Botrytis cinerea. La fermentation des moûts très riches, véritables sirops, qui en résultent, est lente et difficile, au point de s'arrêter avant que la proportion d'alcool atteigne même 10 0/0. Dans la majeure partie des cas l'ana-

lyse de ces vins liquoreux montre que l'extrait est très élevé ; cette exagération de l'extrait est due en grande partie à la glycérine. Voici les résultats d'analyses de vins de 1894 provenant de raisins ayant subi la pourriture noble.

Alcool p. 0/0 en volume	Sucre restant par litre	Sucre ayant fermenté	Sucre total	Glycérine par litre
8	285g.6	134g.4	420g.	20g.6
15.6	22 2	262 1	284 3	13 96
	Vin de Chasselas sain		192	6 57
	— très moisi		270	12 50

Il est à remarquer qu'on peut faire disparaître le sucre restant dans le vin en chassant l'alcool ou en dédoublant le volume du liquide et en ajouatnt de la levure de vin. Dans un vin ainsi traité, qui renfermait 16 g. 64 de glycérine par litre alors qu'il restait 185 g. de sucre, la proportion de glycérine s'est élevée à 25 g. 08 soit une augmentaiton de 8 g. 44 lorsque tout le sucre restant a eu fermenté. Nous concluerons donc que la pourriture noble provoque la concentration du moût et accroît la proportion de glycérine. On remarque encore que la production de glycérine paraît suivre une marche inverse de la production alcoolique. Quelle que soit sa proportion, la glycérine n'est pas un élément négligeable dans le vin ; elle concourt notablement au goût des vins ; mélangée à l'acide succinique et à l'alcool qui l'accompagne, elle leur communique la saveur vineuse.

La glycérine est souvent ajoutée frauduleusement au vin ; elle est employée dans le but d'adoucir le

vin, de lui donner du corps, d'assurer sa conservation, et surtout de masquer le manque d'extrait. Dans son ouvrage « Sophistication et analyse des vins », M. Gautier s'exprime ainsi à ce sujet « un vin auquel on a ajouté eau, piquettes, alcool de grains ou de betteraves s'est appauvri en matériaux fixes ; cette faiblesse de l'extrait sec et des sels deviendrait pour le chimiste un indice de sophistication du vin. Le fraudeur se trouve ainsi conduit à augmenter artificiellement le poids de l'extrait sec, c'est-à-dire le poids de matières dissoutes qui ne s'évaporent pas dans le vide. Il y arrive de deux façons : ou bien il additionne cette liqueur appauvrie, de vins très riches en résidu sec, ou simplement de vins plâtrés, surchargés de matières minérales ; ou bien il y ajoute une certaine quantité de glycérine commerciale, de glucose, de dextrine ou de substances gommeuses ». Il est donc très utile de savoir déceler l'addition frauduleuse de glycérine dans un vin ; pour cela évidemment on doit faire le dosage de cet élément dans le vin à examiner. Il est très intéressant de remarquer que dans ces dernières années cette question de la glycérine autrefois au second plan dans la chimie des vins, prend une très grande importance et il nous est permis d'espérer que lorsqu'on pourra doser exactement cet élément, beaucoup de fraudes qui passent encore inaperçues, seront décelées ; dans tous les cas, si ces fraudes ont été reconnues au moyen du dosage dautres éléments, la connaissance de la quantité exacte de glycérine sera un excellent moyen de contrôle. Dans une étude sur la recherche des fraudes des vins, parue dans les annales de chimie analytique de 1907, M. G. Halphen écrit : « C'est donc sur l'alcool, l'extrait sec, l'extrait dans le vide, l'acidité totale et vola-

tile, le tartre, l'acide tartrique, la glycérine et la potasse totale que l'attention des analystes s'est particulièrement portée. Il en résulte un certain nombre de notions pratiques sur le rapport de l'alcool à l'extrait, sur la somme de l'alcool et de l'acidité, sur le rapport de la glycérine à l'alcool, sur celui des cendres à l'extrait sec et de l'acide tartrique total à la potasse. Les procédés et conditions de vinification et de conservation des vins peuvent modifier l'acidité, tant par le méchage que par l'acétificaiton, ce qui impliquerait pour de nouvelles études, la séparation des différents acides et aussi le dosage de la glycérine qui est un témoin de la marche des fermentations. Ce dosage glycérique serait donc utile pour faire le rapport acide alcool qui permet de déceler le mouillage ».

Lorsque la quantité de glycérine contenue dans un vin est connue, on peut en général arriver assez facilement à démontrer s'il y a scheelisation ou non. La glycérine existe dans le vin dans des proportions très variables, mais en relation toutefois avec la richesse alcoolique, car elle se forme, en majeure partie pendant la fermentation alcoolique du sucre des raisins. Dans ce cas on observe que selon les circonstances, fermentation normale ou anormale, rapide ou lente, les quantités engendrées représentent du dizième au seizième du poids total de l'alcool. La glycérine se retrouve intégralement dans l'extrait sec du vin, lorsqu'il est obtenu dans le vide sec ; dans l'extrait à 100°, il ne s'en retrouve qu'une partie seulement ; il n'y en a même qu'une très faible proportion par rapport à la quantité préexistante dans l'extrait sec dans le vide, lorsqu'il s'agit de vins secs et pauvres en matières extractives. Lorsqu'on on concentre le vin au bain-ma

rie, ou qu'on le fait même bouillir à feu nu, il n'y a pas perte de glycérine avant que le vin ne soit amené à la consistance d'extrait ; mais alors, à mesure que lon poursuit le chauffage de l'extrait, la glycérine s'évapore peu à peu. On voit donc, qu'une addition de glycérine à un vin est de nature à augmenter l'extrait sec dans le vide et fort peu celui obtenu par évaporation à 100°. Lorsque les différences entre ces deux extraits dépassent les moyennes constatées, on est conduit à supposer un excès de glycérine dans le vin. Mais d'un autre côté, comme certains vins peuvent naturellement contenir un excès de glycérine, on ne peut conclure à une scheelisation, que si la quantité retrouvée par l'analyse est supérieure au dizième du poids de l'alcool.

Tel est le procédé indiqué par M. Blarez pour la recherche du glycérinage. M. Gautier dit que lorsqu'elle est constatée, l'addition frauduleuse de glycérine coïncide le plus souvent avec un mouillage ; on tente ainsi de masquer le défaut d'extrait qui résulte de l'addition d'eau. M. Gautier donne dans ce cas les règles suivantes : Dans un vin naturel additionné d'eau et de glycérine, l'excès de glycérine par rapport à l'alcool indique l'addition de cette substance. Ce rapport s'élève alors à 1/7 et 1/6 au lieu d'être compris entre 1/10 et 1/14. Dans les vins à la fois mouillés, vinés et glycérinés, ce rapport peut demeurer normal ; mais la faiblesse du poids de l'extrait comparativement à celui de l'alcool et la quantité proportionnellement surabondante de glycérine dans l'extrait permettent généralement de reconnaître la fraude.

En dehors de la recherche des fraudes, le dosage de la glycérine a encore une grande importance, lors-

qu'on se propose d'établir la nature des vins de liqueur et surtout lorsqu'on veut les différencier d'avec les mistelles. On sait, en effet, que tandis que les mistelles résultent du mûtage par l'alcool, des moûts de raisins et n'ont par conséquent pas subi la fermentation alcoolique, les vins de liqueur ont subi au moins partiellement cette fermenattion. La glycérine étant, comme l'a montré Pasteur, un produit constant de la fermentation alcoolique, les vins de liqueur doivent contenir une quantité d'alcool résultant de la fermentation qu'ils ont subie. Les mistelles, au contraire, n'ayant pas fermenté, ne doivent pas contenir de glycérine. M. Riche, dans son rapport au Comité consultatif des Arts et Manufactures, admet qu'on doit considérer comme mistelles, les liquides dans lesquels l'analyse décèle moins de 1 g. de glycérine par litre. M. Gautier dans une communication à l'Académie des Sciences (1903), donne les chiffres suivants, les dosages ayant été faits par le procédé Laborde.

		Glycérine par litre	Degré d'alcool formé
Clairette ...	Mistelle.....	0g.331	0°0
	Vin de liqueur.	5 15	6 5
	Vin complet...	10 04	13
Aramon....	Mistelle.....	0 388	0
	Vin de liqueur.	3 290	4 6
	Vin complet...	6 420	9 2
Carignan...	Mistelle.....	0 259	0
	Vin de liqueur.	3 800	5 5
	Vin complet...	6 510	11

Ces chiffres montrent bien que les moûts de cépages très différents, accusent tous l'existence d'une faible quantité de glycérine préexistant à la fermentation ; que toute production d'alcool est accompagnée de formation de glycérine et celle-ci se produit dans une fermentation régulière à peu près proportionnellement à l'alcool formé. Malheureusement, le dosage de la glycérine dans les mistelles et les vins de liqueur est une opération fort délicate en raison de la dose massive de sucre que renferment généralement ces boissons.

Cette différenciation des mistelles et des vins de liqueur a une très grande importance, car leur importation en France est régie, au point de vue fiscal par la circulaire n° 3.231 du 20 mars 1902, qui prescrit de distinguer les vins de liqueur proprement dits des mistelles, frappés par des droits de douane très différents.

CHAPITRE II

Différents procédés de dosage

Comme nous l'avons déjà dit plus haut, le vin est un liquide très complexe, quand à la composition chimique ; il est donc impossible de doser directement la glycérine, les acides, les sels, les composés organiques et surtout le sucre, gênant ce dosage. Il faut extraire au préalable la glycérine, d'où deux temps dans l'opération : 1° isolement de toute la glycérine contenue dans le vin ; 2° dosage de ce produit obtenu en dissolution dans un véhicule approprié soit par simple pesée, soit par une des méthodes volumétriques ou colorimétriques.

Ces deux temps du dosage sont très délicats ; le premier surtout, malgré les nombreuses recherches faites, est bien loin d'avoir atteint le degré de perfection désirable. Nos procédés actuels ne permettent pas de recueillir la totalité de la glycérine, et surtout de ne recueillir que la glycérine. Dans les vins de liqueur particulièrement, on entraîne en même temps du sucre qui vient fausser les résultats. Les procédés de dosage que nous allons étudier ne donnent que des résultats approchés. Mais ces résultats ont une grande valeur, car étant donné la longue expérience, ils sont comparables entr'eux et permettent ainsi de tirer des conclusions, qui, si elles ne sont pas admises par les tribunaux français, sont acceptées depuis longtemps par la juridiction allemande.

Nous allons d'abord décrire les différents procédés de dosage ; nous en ferons la critique dans un chapitre suivant. Dans cette description, nous adopterons une classification basée sur la façon de séparer la glycérine des autres éléments du vin. Cette sépaartion peut se faire au moyen d'un dissolvant ; ce dernier étant ensuite évaporé, par simple pesée on obtient le poids de la glycérine. On a employé comme solvant, l'alcool, l'acétone, l'éther acétique, un mélange d'alcool et d'éther acétique, un mélange d'alcool et d'éther ordinaire. On a recueilli la glycérine par distillation, par entraînement au moyen de la vapeur d'eau. On l'a dosée par éthérification, colorimétriquement, après action de l'eau bromée et de réactifs divers ; enfin, on l'a transformée en iodure d'isopropyle et on a ensuite converti ce dernier en iodure d'argent.

I. — Procédés dans lesquels la glycérine est séparée au moyen d'un dissolvant :

1° **Le dissolvant est l'alcool.** (*Méthode Macagno.* — On réduit par évaporation lente 500 cme. de vin jusqu'à environ 300 cmc. ; on ajoute 10 à 15 g. d'oxyde de plomb fraîchement préparé et on mêle bien le tout à chaud. Le précipité obtenu est séparé par filtration du liquide contenant la glycérine. Ce liquide est évaporé au bain-marie, et on mélange le résidu avec de l'oxyde de plomb hydraté en suspension dans l'alcool. Dans ces conditions le sucre et les acides sont précipités ; on filtre et on traite la liqueur par un courant d'acide carbonique qui précipite l'excès de plomb et transforme la potasse mise en liberté par l'oxyde de plomb, en carbonate insoluble dans l'alcool. On procède à une dernière filtration et par évapora-

tion au bain-marie de la liqueur claire, on obtient la glycérine, on dessèche à l'étuve au-dessous de 100° et on pèse.

2° **Le dissolvant est l'acétone.** (*Méthode Béys*). — On neutralise à la baryte 50 cmc. de vin, ou 25 cmc, si le degré du vin à analyser est inférieur à 5° Beaume ; on concentre dans une capsule de porcelaine sans dépasser 70° jusqu'à consistance sirupeuse. On ajoute ensuite du sable pour bien diviser ce sirop, et l'on extrait la glycérine au moyen de l'acétone. Ce solvant a été choisi car il dissout notablement la glycérine (environ 5 0/0 à la température ordinaire), et très difficilement les sucres et les autres substances étrangères, de plus, sa grande volatilité en rend l'usage très commode. Pour l'extraction, on chauffe au bain-marie, au-dessous de 56° le contenu de la capsule avec 40 à 50 cmc. d'acétone ; on filtre après refroidissement. On répète cette opération avec un peu moins d'acétone jusqu'à avoir au moins 200 cmc. de filtrat. Deux parties aliquotes de celui-ci sont alors évaporées, sans faire bouillir ; (100 cmc.) d'une telle solution donnent au plus, indépendemment de la glycérine 0 gr. 7 de résidu). Dans l'un des résidus on dose les sucres par la liqueur de Fehling. L'autre résidu est dissous dans 5 fois son poids d'eau puis additionné de baryte pulvérisée $Ba(OH)^2$ en quantité égale aux 4/5 du sucre interverti contenu dans ce résidu. Cette quantité de baryte a été fixée d'après de nombreuses expériences faites sur des moûts et des vins provenant des divers cépages grecs. Il faut essayer bien entendu, les vins des autres pays, mais il n'est pas du tout probable qu'ils donnent des résultats différents. Après demi-heure de contact et d'agitation intermittente avec l'oxyde alcalino-terreux, on mélange avec un peu de

sable et on extrait la glycérine à l'acétone ; il suffit de chauffer quatre fois avec 15 cmc. d'acétone sans attendre l'ébullition. On filtre, on évapore au-dessous de 56°, on sèche 1 heure à l'étuve entre 60°, 65°, et on pèse avec les précautions ordinaires.

Si le vin contenait moins de 5 0/0 de sucre, la première extration est inutile : on mélange directement le résidu de l'évaporation de 50 cmc. de vin, préalablement neutralisés avec la baryte nécessaire, puis on continue comme précédemment.

La glycérine obtenue contient environ 5 mmg. de matières étrangères ; cela compense à peu près les pertes par évaporation, etc...

3° **Le dissolvant est l'éther acétique.** (*Méthode Trillat.* — Le procédé Trillat repose sur la propriété que possède l'éther acétique débarrassé de ses impuretés de dissoudre la glycérine dans une proportion d'environ 9 0/0 à la température ordinaire, à l'exclusion des autres éléments contenus dans l'extrait sec d'un vin. La glycérine extraite par le mélange éthéro-alcoolique est impure ; c'est ainsi que le vin traité avec tous les perfectionnements apportés à cette méthode a donné une glycérine qui laisse un résidu minéral relativement considérable qu'on peut évaluer de 5 à 12 0/0 de son poids. Il est facile de se rendre compte par l'expérience de la cause de ces résultats. L'alcool même absolu, dissout à la faveur d'une très petite quantité de glycérine certaines matières extractives et une notable proportion de sels minéraux. La présence de l'éther ne fait qu'amoindrir ces inconvénients sans les supprimer. Il en résulte que quelles que soient les proportions dans un mélange éthéro-allcoolique, on obtient toujours un produit impur d'aspect jaunâtre et dont la composition est très éloignée de celle

de la glycérine. L'emploi de l'éhter acétique dans certaines conditions déterminées, supprime ces inconvénients ; voici la téchnique préconisée pour ce dosage.

On évapore au bain-marie à 70°, 50 cmc de vin jusqu'à réduction au tiers ; on ajoute 5 gr. de noir animal, on mélange et on continue à évaporer à siccité. Après refroidissement le résidu est broyé dans un mortier avec 5 gr. de chaux vive. Le mélange se présente sous forme d'une poudre grise ne s'agglutinant pas et n'adhérant pas aux doigts. La poudre est placée dans un flacon et fortement agitée pendant quelques minutes avec 30 cmc d'éther acétique desséché et privé d'alcool. On filtre en décantant et ayant soin de repasser les premières portions du liquide qui entraîne un peu de chaux au début. On recommence le traitement. On obtient ainsi un liquide clair contenant en dissolution la totalité de la glycérine. L'éther est évaporé dans une capsule au bain-marie, puis à l'étuve à 60° jusqu'à poids constant (1 heure et demie) on pèse la capsule avec son couvercle (préalablement tarés) précaution nécessaire à cause de l'hygroscopicité considérable de la glycérine.

Le produit ainsi obtenu est à peine jaune paille et a un goût franchement sucré. La combustion de la glycérine extraite du vin par la méthode alcool-éther et par la méthode Trillat donne :

	Méthode alcool-éther	Méthode Trillat	Glycérine pure
Carbone	42	38,86	39,13
Hydrogène	9,10	8,62	8,70
Oxygène	48,90	52,52	52,17

On voit que la glycérine extraite par le procédé Trillat se rapproche beaucoup plus de la glycérine pure, d'après les chiffres fournis par l'auteur. Le résidu minéral n'atteint pas 1 p. 100 du poids de la glycérine, on peut le négliger.

L'auteur recommande l'éther acétique soigneusement deshydraté et débarrassé par distillation de l'alcool, qu'il contient presque toujours comme impureté.

La chaux en poudre a pour but d'enlever les dernières portions d'humidité et de neutraliser l'acidité de l'extrait, c'est un meilleur deshydratant que la baryte, le carbonate de potasse, le chlorure de calcium.

D'après l'auteur, la méthode est applicable à des vins glucosés à 30 gr. par litre ; d'après certains elle paraît ne pas donner de bons résultats avec des vins sucrés.

4° **Le dissolvant est un mélange d'éther acétique et d'alcool** (*méthode Rocques*).

On introduit 200 centimètres cubes de vin dans une capsule de porcelaine d'une capacité de 300 cmc. environ. On place cette capsule sur le bain-marie et on évapore jusqu'à ce que le résidu soit sirupeux, tout en coulant encore très facilement. On laisse refroidir, on verse le contenu de la capsule dans un mortier d'une capacité d'un demi-litre au moins ; on rince à trois reprises la capsule avec une petite quantité d'eau, et les liquides provenant de ces lavages sont versés dans le mortier. On ajoute peu à peu et en agitant continuellement avec le pilon une quantité de chaux vive, pulvérisée finement, égale à la quantité de sucre que renferment les 200 gr. de vin employés. Quelles que soient les précautions pri-

ses, une certaine quantité de chaux adhère au pilon et il est nécessaire de l'en détacher au moyen d'une lame de couteau arrondie à l'extrémité. Lorsque la totalité de la chaux a été ajoutée, on râcle le pilon, puis on malaxe avec la lame du couteau le contenu du mortier de manière à le diviser ; on laisse ensuite un repos pendant 20 à 30 minutes de manière que la formation de sucrate de chaux soit complète, et l'on malaxe de nouveau avec le couteau. On ajoute alors peu à peu et en agitant avec le pilon 150 à 200 cmc d'alcool pur à 96-97°. Dès qu'on a ajouté une petite quantité d'alcool, le mélange semi-solide contenu dans le mortier se divise d'une manière parfaite et sous l'action du pilon on obtient une masse d'aspect crémeux et homogène ; on continue à ajouter l'alcool et l'on mélange, puis on verse le tout dans un verre à pied rincé à l'alcool, si le mortier n'est pas muni d'un bec. On laisse reposer 20 à 30 minutes le mélange alcoolique, puis on filtre en se servant d'un entonnoir-poulie, ou de deux entonnoirs si le volume des sucrates est trop considérable; on lave les filtres à l'alcool. La solution alcoolique présente une réaction alcaline ; on acidifie par une petite quantité d'une solution alcoolique d'acide tartrique. On ajoute une trace de pierre-ponce pulvérisée pour régulariser l'ébullition et on distille de manière à éliminer la majeure partie de l'alcool. Le résidu de la distillation (15 à 20 cmc) est versé après refroidissement dans un vase à évaporation à fond plat ; on ajoute 3 à 5 gr. de chaux vive pulvérisée et 10 gr. de sable fin ; on mélange le tout au moyen d'une baguette de verre et on évapore dans le vide (12 heures environ). On broie le résidu au moyen d'une baguette aplatie à l'une des extrémités, puis on fait passer la poudre

dans une fiole sèche de 200 cmc. on nettoie le vase à évaporation en y passant un peu de sable fin.

On ajoute dans la fiole un mélange de : éther acétique pur, 80 cmc alcool pur à 96°, 20 cmc. L'éther acétique indiqué comme dissolvant de la glycérine par Trillat a l'avantage de ne pas dissoudre les impuretés que dissout le mélange éthero-alcoolique conseillé par Pasteur. Mais la glycérine très soluble dans l'éther acétique à chaud est peu soluble à froid (1 litre en dissout 13 g.4 à 20°). L'addition d'alcool a pour but d'augmenter notablement la solubilité de la glycérine (80 g. 6 par litre au lieu de 13 g. 4 avec le mélange indiqué).)

La fiole contenant la poudre et le mélange dissolvant est solidement bouchée et agitée pendant 2 heures ; on laisse reposer, on filtre sur un filtre Joulié, disposé au-dessus d'une éprouvette graduée ; on recueille une partie aliquote du liquide filtré. On verse ce liquide dans un vase à évaporation taré qu'on place dans une cloche à vide contenant $SO^4 H^2$. Le résidu est laissé dans le vide en présence de $SO^4 H^2$ pendant 3 jours. On pèse alors la glycérine qui est très peu colorée, ne renferme pas de matières sucrées et ne contient qu'une très faible proportion de matières minérales.

5° **Le dissolvant est un mélange éthéro-alcoolique.** *a*) *Procédé Pasteur.* — On prend 250 cmc. de vin, on décolore par le noir animal et, évapore ensuite lentement à 70°. Quand la liqueur est réduite à 100 cmc. environ, on la sature en léger excès par un peu de chaux éteinte. L'évaporation est ensuite achevée dans le vide sec ; le résidu est traité par 1 partie d'alcool absolu et 1 partie 1/2 d'éther à 62°. On filtre la liqueur au-dessus d'une capsule tarée ; la masse est reprise

par une nouvelle quantité de mélange éthéro-alcoolique ; on lave avec cette même mixture le filtre ,la capsule, l'agitateur. On évapore la liqueur ainsi obtenue, lentement sans atteindre l'ébullition. On dessèche dans le vide ou à l'étuve à 100° ; on laisse refroidir dans un dessicateur à $SO^4 H^2$ et on pèse. La glycérine ainsi pesée contient 1 à 2 0/0 de substances étrangères.

Les résultats sont erronés si le vin est plâtré ou additionné de bisulfate de potassium, ces impuretés étant entraînées par la glycérine.

Modification indiquée par M. Goupil. — Cet auteur, dans ses tableaux synoptiques pour l'analyse des vins, recommande de calciner au rouge sombre le contenu de la capsule, refroidir et peser. Le poids des cendres est retranché du poids de la glycérine impure déjà obtenu, et on a le poids de la glgycérine pure.

b) *Procédé de Médicus.* — On évapore 100 cmc. de vin à une douce température jusqu'à 10 cmc. ; on ajoute 13 g. de sable et 3 cmc. de lait de chaux (2 parties de chaux, 5 parties d'eau) et on évapore à siccité. Le résidu est traité 4 fois par 50 cmc. d'alcool à 96° bouillant. On retire par distillation 150 cmc. d'alcool et on évapore jusqu'à consistance sirupeuse. On traite le résidu par 10 cmc. d'alcool absolu et on verse dans un flacon avec 15 cmc. d'éther. Quand le liquide est éclairci, on le verse dans un flacon de faible poids taré ; on chauffe légèrement le flacon de façon à chasser l'alcool et l'éther, on ferme le flacon on laisse refroidir et on pèse.

c) *Méthode de Tarbouriech.* — Dans une capsule spacieuse à fond rond, évaporer au bain-marie 100 cmc. de vin jusqu'à ce qu'il ne reste plus que 10 cmc. de liquide. Eteindre un fragment de chaux vive,

faire un lait de chaux, en ajouter environ 10 cmc. au résidu de l'évaporation précédente avec quelques grammes de sable lavé à l'acide chlorhydrique. Continuer l'évaporation jusqu'à dessication complète. broyer le résidu, reprendre par 50 cmc. d'alcool à 96° et abandonner pendant quelques minutes au bain-marie. Décanter et filtrer la liqueur alcoolique ; reprendre le résidu au bain-marie par une nouvelle quantité d'alcool à 96° jusqu'à ce que la liqueur filtrée occupe un volume d'environ 150 à 200cmc. Distiller la plus grande partie de la liqueur dans une petite cornue au bain-marie. Quand il ne reste plus que 30 à 40 cmc. de liquide, l'introduire dans une petite capsule et terminer l'évaporation au bain-marie. Reprendre le résidu sirupeux par 10 cmc. d'alcool absolu, filtrer sur un très petit filtre que l'on lave ensuite avec un peu d'alcool absolu. Ajouter 15 cmc. d'éther, laisser déposer et filtrer dans une capsule tarée ; évaporer au bain-marie, sécher à l'étuve pendant 1 heure et peser.

d) Procédé Raynaud. — On évapore lentement 250 cmc. de vin de façon à obtenir 50 cmc. environ. On sature par l'eau de baryte, on ajoute un peu de sable et on achève la dessication dans le vide. Le résidu de l'évaporation est complètement épuisé par un mélange d'alcool et d'éther à volumes égaux. Cette solution est distillée au bain-marie ; on termine l'évaporation dans le vide, puis on reprend le résidu formé de glycérine et de matières extracitves étrangères par un peu d'alcool. On introduit le tout dans une nacelle en platine placée dans le vide en présence de $S\,O^4\,H^2$ d'abord, puis d'acide phosphorique anhydre et on pèse après dessication complète. La nacelle est ensuite introduite dans un tube entouré

d'un bain d'huile chaude à 120°. On fait le vide dans l'appareil de façon à n'avoir qu'une très petite rentrée d'air, réglée facilement au moyen d'un tube de verre effilé placé à la partie opposée du tube. Dans ces conditions la glycérine distille dans le vide ; au bout de quelques heures, on retire la nacelle de platine, on la laisse refroidir dans le dessicateur et on pèse. La perte de poids indique la glycérine contenue dans 250 cmc. de vin.

Si on se trouve en présence d'un vin plâtré, après la dessication dans le vide, on épuise le résidu par de l'alcool absolu et la solution alcoolique est traitée par l'acide hydrofluosilicique qui précipite la potasse. Après un repos de 24 heures, on filtre, on sature par l'eau de baryte et on termine comme ci-dessus.

Modification inidquée par Lamanna. — L'auteur modifie la méthode de Raynaud pour la détermination de la glycérine dans les vins plâtrés, et se sert de tartrate de strontiane. Il se forme d'après Paraf-Javal du sulfate de stronitane et du bitartrate de potassium ; on sature par la chaux, évapore dans le vide et extrait la glycérine par l'éther.

e) Procédé de Lecco. — On mélange intimement 10 cmc. de vin à essayer avec 1 g. de chaux éteinte en poudre, desséchée, et 10 g. de sable quartzeux ; on évapore au bain-marie presque à sec. On épuise 4 ou 5 fois le résidu avec de l'alcool absolu bouillant et on reçoit l'extrait filtré dans un matras de 100 cmc. Cette liqueur occupe à peu près 40 à 50 cmc. On évapore celle-ci au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse ; on redissout le résidu dans 50 cmc d'alcool absolu ; on remet la solution dans le matras et ajoute 10 cmc. d'éther. La fiole étant

bien bouchée, on l'abandonne à elle-même jusqu'à ce que la liqueur soit revenue claire. On décante, filtre, évapore la solution et pèse le résidu séché pendant 1 heure à l'étuve. On doit rechercher si la glycérine ainsi obtenue ne contient pas de sucre.

M. Fabris qui a fait l'analyse comparative d'un vin par le procédé officiel allemand et par la méthode Lecco indique les précautions suivantes : Le vin mélangé de chaux ne doit pas être évaporé trop à sec (seulement jusqu'à consistance semi- liquide). Le résidu insoluble dans l'alcool doit-être bien lavé à l'alcool ; 200 cmc. suffisent. La distillation de l'alcool doit-être effectuée avec précaution. Enfin si la quantité de glycérine atteint plus de 0 g. 5 0/0 il faut refaire l'opération sur une plus petite quantité de vin.

f) Procédé F. Jean. — On évapore 250 cmc. de vin de façon à obtenir 100 cmc. environ. Le vin réduit est agité avec de l'oxyde de plomb récemment précipité, puis légèrement alcalinisé par l'eau de baryte. On filtre, on lave et on neutralise le liquide filtré par de l'acide sulfurique dilué. La liqueur est concentrée jusqu'à réduction à 50 cmc environ ; on y incorpore alors 5 g. d'oxyde de plomb, 10 g. de sable et 20g. de sulfate de baryum. On évapore et on sèche à 100°. La masse désséchée et pulvérisée est épuisée par un mélange de 1 partie d'alcool à 90° et 1 partie d'éther à 62 ° B. Le liquide éthéro-alcoolique est étendu à 60 cmc ; la moitié est concentrée à basse température, puis on y ajoute 20 g. de litharge séchée et pulvérisée et on achève l'évaporation au bain-marie. On sèche ensuite à l'étuve à 105°, 110° jusqu'à poids constant et on note l'augmentation de poids subie par la litharge. Le reste de la liqueur éthéro-alcoolique, soit

30 cmc. est évaporé dans une capsule plate en verre de Bohême. On sèche à l'étuve à 160°, 170° jusqu'à invariabilité de poids et on pèse. L'augmentation de poids de la litharge diminuée du poids des matières fixes à 160°, 170° multipliée par 1,243 puis par 8 donne le poids de glycérine contenue dans 1 litre de vin.

g) *Méthode Blarez.* — On évapore 50 cmc. de vin au bain-marie jusqu'à consistance d'extrait fluide ; on ajoute en remuant 1 g. de noir animal pur, en poudre fine, puis 2 g. de chaux éteinte pulvérisée. On remet la capsule au bain-marie et on continue l'évaporation jusqu'à complète dessication. Le résidu est enlevé de la capsule et trituré dans un mortier avec de l'alcool à 95°, à plusieurs reprises successives ; il faut environ 70 à 80 cmc. d'alcool. Le tout est introduit dans un flacon que l'on bouche, et qu'on abandonne au repos pendant 24 heures, après l'avoir vivement agité pendant la première heure. On décante, filtre, lave le résidu avec un peu d'alcool à 95°. Tous ces liquides recueillis dans un petit ballon sont distillés au bain-marie pour enlever l'alcool. Le résidu qui n'occupe qu'un volume de 4 à 5 cmc. après refroidissement, est traité dans le ballon lui-même par 20 cmc. d'alcool absolu et 30 cmc d'éther à 65°. On agite bien et on laisse au repos pendant quelques heures. On décante la partie liquide, on la filtre si c'est nécessaire et on la verse peu à peu dans une capsule de platine tarée. On laisse l'éther s'évaporer spontanément à l'air libre et on chasse l'alcool au bain-marie chauffé à 70° jusqu'à résidu de constance huileuse. Lorsqu'il s'agit de vins secs, le résidu de l'évaporation du traitement alcoolique est entièrement soluble dans le mélange éthéro-alcoolique. On peut en-

suite peser la glycérine après l'avoir maintenue une demie-heure au bain-marie bouillant et l'avoir refroidie dans un dessicateur.

On peut aussi placer la capsule dans un dessicateur à vide contenant comme matière desséchante de l'acide sulfurique à 66° B ; on pèse après 4 jours. Comme moyen de contrôle on place la capsule dans un dessicateur à vide avec du nouvel acide ; on laisse 48 heures, et on pèse. Ce procédé est long, mais il est à l'abri des critiques en ce qui concerne les pertes possibles par l'action de la chaleur sur le résidu glycérinique. La glycérine ainsi obtenue ne doit pas donner des cendres en quantité appréciable et doit être dépourvue de toute propriété réductrice avec la liqueur de Fehling.

h) *Procédé Laborde.* — Cette méthode doit son originalité à la façon dont on évalue la quantité de glycérine retirée d'un volume déterminé de vin.

M. Laborde pèse le charbon que fournit la glycérine chauffée avec de l'acide sulfurique concentré.

$$C^3 H^5 (O H)^3 + S O^4 H^2 = 3 C + S O^2 + 5 H^2 O$$

On opère sur le résidu qui se trouve dans le ballon distillatoire après le départ de l'alcool (méthode Blarez) ou bien on dissout dans un peu d'eau le résidu se trouvant dans la capsule après le départ de l'éther acétique (méthode Trillat) et on transvase dans un matras de 250 cmc.

Mais pour extraire la glycérine dans le cas de vins sucrés, on peut aussi utiliser la méthode indiquée par M. Laborde dans les annales de chimie analytique 1905. On prend 50 cmc. de vin ou 100 cmc. au maximum si l'on suppose qu'il est très pauvre en glycérine, et on concentre dans un matras jusqu'à con-

sistance sirupeuse. On introduit dans ce matras 100 g. de grains de plomb n° 4, puis de la chaux éteinte mais non carbonatée, finement pulvériseé, en quantité au plus égale au poids du sucre et délayée dans 10 ou 20 cmc. d'alcool à 50°. Cette addition de chaux est faite par fractions en agitant vivement le plomb chaque fois de façon à rendre le mélange bien homogène. Il y a échauffement de la masse dû à la formation de sucrate de chaux ; la pâte épaissit, mais elle ne doit pas faire prise complètement. Cette pâte est délayée avec de l'alcool à 80°, incorporé par petites quantités au début à l'aide d'une agitation énergique du plomb, afin d'empêcher la coagulation en masse du sucrate de chaux ; on ajoute ainsi au total 200 ou 300 cmc, d'alcool, suivant la quantité du précipité qu'on a à traiter. On chauffe au bain-marie à 75° environ, on laisse un peu refroidir et on filtre sur un filtre à plis ordinaire. Connaissant le volume d'acool ajouté et le volume du vin concentré, déduction faite de l'augmentation de volume dûe au sucre on en déduit le volume du liquide qui tient en suspension le sucrate de chaux et en dissolution la glycérine. On peut donc après filtration, prendre une partie aliquote de ce volume et en général on peut aller jusqu'aux 4/5. Ce liquide alcoolique est introduit dans un matras contenant du plomb ; on ajoute 0 g. 50 d'acide tartrique et on distille jusqu'à quelques centimètres cubes seulement. Le résidu est traité par un peu de chaux en poudre qui se combine à l'acide tartrique et aux dernières traces de sucre ; on épuise cette petite quantité de nouvelle pâte par 3 ou 4 additions de liquide éthéro-alcoolique (2 parties éther, 1 partie alcool) formant à la fin un volume total de 150 cmc. environ. On pourrait alors évaporer

et peser la glycérine, mais il est préférable d'opérer comme suit.

On ajoute 10 gouttes d'acide sulfurique pur au dissolvant contenu dans un matras en verre de Bohême, dont le fond plat est très régulier et peu étendu, puis on distille au bain de sable jusqu'à 2 cmc. environ afin de chasser complètement l'alcool. Après addition de 6 cmc d'acide sulfurique, on ferme le matras avec un bouchon en caoutchouc portant un tube de 50 cmc. de hauteur et on chauffe assez rapidement sur un bain de sable. La réaciton de l'acide sulfurique sur la glycérine donne du gaz sulfureux, de l'eau et du charbon se produit rapidement ; il se dégage des vapeurs aqueuses et acides qui se condensent en grande partie dans le tube droit, de sorte que l'ébullition qui donne lieu à ce dégagement peut être entretenue pendant quelques minutes sans que l'acide sulfurique se concentre assez pour attaquer le charbon produit et sans que la température dépasse 200°, si l'on chauffe modérément après la mise en train de la réaction. Le charbon qu'on obtient se réunit en grumeaux plus ou moins volumineux suivant la quantité de glycérine décomposée, et on doit s'attacher pour la bonne réussite du dosage à bien obtenir ces grumeaux. Pour parachever leur formation on ajoute après refroidissement, 10 cmc. d'acide chlorhydrique dilué de moitié et l'on chauffe de nouveau au bain de sable ouvert jusqu'à ce que des vapeurs blanches commencent à se dégager. Alors les grumeaux sont complètement séparés du liquide qui les entoure et qui est à peu près incolore ; il n'y a plus qu'à laver, sécher, peser. On remplit le matras d'eau distillée, on fait bouillir, on décante sur un filtre à plis ; on ajoute de l'eau distillée bouillante et on en-

traîne en entier le charbon sur le filtre. Lorsque les eaux de lavage ne sont plus acides, on fait tomber les grumaux dans une capsule de platine avec un jet d'eau chaude, le filtre ayant été percé. On ajoute 5 cmc, d'ammoniaque et on évapore au bain de sable. Les grumeaux secs sont chauffés dans la capsule au-dessus d'un bec Wiesnegg à une température très voisine du sombre, en évitant d'enflammer le charbon. On chauffe jusqu'à poids constant pour chasser les traces de sulfate d'ammonium. Après la pesée, on brûle le charbon pour déduire de son poids celui des cendres (quelques milligrammes). Le poids du charbon, moins le poids des cendres, est multiplié par 2,56 et on a le poids correspondant de glycérine.

Si les vins ne sont pas sucrés, il suffit de les concentrer à 2 ou 3 cmc en présence du plomb ; on ajoute quelques grammes de chaux éteinte et on épuise la pâte par le mélange éthéro-alcoolique. Par cette méthode le dosage ne dure pas plus de 24 heures.

i) Méthode officielle allemande. A. — Vins contenant moins de 2 g. de sucre par 100cmc. — On évapore 100 cmc. de vin à environ 10 cmc. dans une capsule de porcelaine, au bain-marie. On mélange le résidu avec 1 g. de sable quartzeux et une quantité suffisante de lait de chaux (à 40 0/0 d'hydrate) pour qu'il y ait 1 cmc., 5 à 2 cmc. de lait par gramme d'extrait. Le mélange est évaporé jusqu'à sec et on ajoute au résidu humide environ 5 cmc d'alcool à 96° volumétriques. On détache avec une spatule la masse adhérente aux parois de la capsule et on réduit le tout en bouillie fine au moyen d'un petit pilon, en ajoutant de petites quantités d'alcool à 96°. On rince la spatule et le pilon avec de l'alcool. On chauffe

la capsule au bain-marie en agiatnt continuellement jusqu'à ce que l'ébullition commence et avec un petit entonnoir, on verse le liquide alcoolique trouble dans une fiole de 100 cmc. Le résidu restant dans la capsule est agité de nouveau à chaud avec 10 à 12 cmc. d'alcool à 96° et le liquide obtenu versé dans le ballon de 100 cmc. ; cette opération est répétée jusqu'à ce que la quantité de liquide atteigne environ 95 cmc. et le résidu insoluble reste dans la capsule. On rince alors le petit entonnoir placé sur la fiole, on refroidit celle-ci à 15°, et on complète à 100 cmc. avec de l'alcool à 96°. Après avoir bien mélangé, on filtre l'acool avec un filtre à plis placé sur une éprouvette graduée. On prélève 90 cmc. que l'on évapore au bain-marie dans une capsule de porcelaine en évitant une vive ébullition de l'alcool. Le résidu est repris par de petites quantités d'alcool absolu, la solution est versée dans une éprouvette graduée bouchée, et la capsule lavée avec de petites quantités d'alcool absolu jusqu'à ce que la solution alcoolique mesure exactement 15 cmc. On lui ajoute à 3 reprises 7 cmc.,5 d'éther absolu et on agite énergiquement après chaque addition. On laisse alors reposer l'éprouvette bouchée jusqu'à ce que la solution éthéro-alcoolique soit devenue complètement claire, et on la transvase dans un flacon à pesée bouché à l'émeri. Après avoir lavé l'éprouvette avec environ 5 cmc. d'un mélange de 1 volume d'alcool absolu pour 1 volmue et demi d'éther absolu et avoir joint ce liquide au précédent, on évapore sur un bain-marie chaud, mais non bouillant. Lorsque le résidu est devenu sirupeux, on place le flacon dans une étuve à eau bouillante pendant 1 heure ; on laisse refroidir dans le dessicateur et on pèse. Si l'on a pesé *a*

grammes de glycérine, 100 cmc. de vin en contenaient : $x = 1{,}111 \times a$ grammes.

B. *Vins contenant 2 gr. ou plus de sucre par 100 cmc*
On concentre au bain-marie 50 cmc. de vin dans un ballon spacieux ; on ajoute 1 g. de sable quartzeux, puis du lait de chaux en petite quantité, jusqu'à ce que le mélange, devenu d'abord foncé, ait une couleur plus claire et présente une odeur alcaliné. On chauffe alors au bain-marie en agitant continuellement. Après refroidissement, on ajoute 100 cmc. d'alcool à 96°. On laisse déposer le précipité formé. On filtre la solution alcoolique et on lave le résidu avec de l'alcool. Le filtrat est évaporé et le résidu traité comme précédemment. Soit a g. de glycérine pesée, 100 cmc. de vin en contenaient : $x = 2{,}222 \times a$ grammes.

Pendant l'évaporation du vin avec la chaux, on évitera la formation des croûtes, afin que tout la masse reste grumeleuse et humide (triturer le résidu avec un agitateur en verre). L'alcool employé pour traiter le résidu ne doit jamais entrer réellement en ébullition afin d'éviter les pertes par projection. Pour éviter l'évaporation de l'alcool, on couvrira l'entonoir pendant la filtration des 100 cmc. d'extrait alcoolique. Quelquefois le filtrat peut ne pas atteindre 90 cmc. ; on le mesurera alors, on l'emploiera en entier et on tiendra compte de la différence pour le calcul. La solution de glycérine dans l'alcool éthéré ne se clarifie pas d'elle-même dans certains vins il faudra alors la filtrer sur un petit filtre qui sera lavé à l'alcool éthéré. Pendant l'évaporation de la solution éthéro-alcoolique, il faut éviter une ébullition tumultueuse ; pour cela il est bon de laisser d'abord

évaporer la majeure partie de l'éther dans un endroit chaud.

On a reconnu d'une façon unanime que par cette méthode on n'obtient pas de la glycérine pure à peser, et qu'on ne peut éviter complètement les pertes (volatilisation pendant l'évaporaiton, entraînement de glycérine dans le précipité donné par l'éther). La méthode tout entière est donc conventionnelle et il est absolument nécessaire de suivre très exactement les prescriptions indiquées pour obtenir des résultats comparables. La méthode devient particulièrement difficile et peu sûre dans le cas de vns doux. Toutefois le dosage de la glycérine a sous cette forme, une grande importance même à côté de méthodes nouvelles et peut être plus exactes, car on possède seulement pour cette ancienne méthode officielle, de nombreuses déterminations pouvant servir de comparaison.

II. — **Procédé dans lequel la glycérine est séparée par distillation.**

Méthode A. Partheil. — Cette méthode est un perfectionnement apporté à celle de Beaumert et Schaumann. On réduit par évaporation à 10 ou 15 cmc., une certaine quantité de vin, après avoir neutralisé l'acide libre par de la craie. On filtre la liqueur dans une cornue tubulée de 100 cmc., réunie par un bouchon de liège formant fermeture hermétique à un récipient muni d'un réfrigérant et adapté à une trompe à eau. On lave soigneusement le filtre avec un peu d'eau et on distille au bain d'air, d'abord à la pression atmosphérique à 120° pour chasser l'eau, puis dans le vide à 150°. Quand la glycérine a passé complètement, on rajoute quelques centimètres cubes d'eau et on recommence la distillation sous la pression nor-

male. Le liquide distillé qui renferme la glycérine est étendu à 200 cmc, additionné de soude caustique (8 à 10 g.) et chauffé avec une solution de permanganate de potasse à 5 0/0 pendant 1 heure. On sature ensuite la liqueur par un courant de gaz sulfureux on la chauffe avec un peu d'acide acétique et on précipite l'acide oxalique formé, par du chlorure de calcium. On titre ensuite l'acide oxalique en solution acide par le permanganate de potasse. De la quantité d'acide oxalique on déduit facilement la quantité de glycérine qui a été oxydée par le permanganate. On a ainsi le poids de glycérine contenu dans la quantité de vin évaporé.

III. — **La glycérine est entraînée par un courant de vapeur d'eau.**

Méthode Bordas et de Raczkowski. — Dans une note communiquée à l'Académie des Sciences le 4 décembre 1896, Bordas et de Raczkowski, ont montré qu'on pouvait doser la glycérine en solution aqueuse étendue avec une solution de bichromate de potasse. En effet, on observe qu'il se produit une teinte jaune ou vert bleuâtre lorsqu'on verse le bichromate dans la solution glycérinée suivant que c'est le bichromate ou la glycérine qui se trouve en excès, et que la teinte intermédiaire est parfaitement appréciable dans certaines limites de dilution. Ce moyen de dosage ne peut s'appliquer que dans le cas où la glycérine est isolée. Diverts éléments contenus dans le vin, alcool, tanin, glucose, acides organiques sont autant d'agents qui réduiraient le bichromate et fausseraient les résultats du dosage si on opérait sur le vin décoloré par le noir animal ou le sous acétate de plomb.

On emploie une solution titrée de bichromate de

potasse pur à 48 g. par litre, dont 1 cmc. correspond à 0 g. 005 de glycérine ou à 5 cmc de solution glycérinée à 1 0/00. Si on opère sur 5 cmc. de solution glycérinée, le nombre de centimètres cubes de solution de bichromate nécessaire pour obtenir une liqueur verte représente la quantité en grammes de glycérine contenue dans un litre de la solution à essayer ; 0 cmc.,1 de bichromate en plus ou en moins donnent respecitvement des teintes vert-jaunâtre et vert bleuâtre, et la teinte limite est facile à saisir. Il est préférable d'employer une solution de bichromate à 24 g. par litre dont 1 cmc. = 0 g,0025 de glycérine ; en abaissant le titre de la solution, on diminue les écarts possibles et on rend l'appréciation des teintes plus nettes. Ce procédé est exact pour des teneurs comprises entre 0 g.,1 et 2 gr. par litre ; au delà de ces limites, il est nécessaire de concentrer ou de diluer la liqueur, la réaction n'étant plus sensible par suite de la trop faible ou trop forte intensité des teintes.

On introduit 25 cmc. de vin préalablement neutralisé par de la potasse, dans un ballon de 300 cmc, plongeant jusqu'au bouchon dans un bain-marie à eau saturée de sel marin. Ce ballon est disposé pour être traversé par un courant de vapeur d'eau à l'aide d'un tube très effilé, amenant la vapeur et d'un tube à dégagement relié à des flacons de Woolf, entraînant cette vapeur. Le dernier flacon de Woolf est relié à une trompe permettant de faire le vide dans tout l'appareil.

On chauffe à 110° et dans le vide jusqu'à complète distillation de l'eau et de l'alcool du vin ; lorsque l'opération qui dure une demi-heure est terminée, le tube à dégagement est froid. On fait alors passer un

courant de vapeur d'eau pendant trois heures, en modérant l'appel d'air de façon que le passage de la vapeur d'eau ne soit pas trop rapide, car c'est le conatct prolongé de la vapeur et non la quantité qui produit l'entraînement complet de la glycérine. Le distillatum, alcool, eau et glycérine est recueilli dans des flacons de Woolf d'environ 250 cmc. ; mais l'élévation de température des deux premiers est suffisante pour que l'alcool soit intégralement chassé ainsi qu'une partie de l'eau, tandis qu'elle est au contraire insuffisante pour qu'il y ait entraînement de la glycérine au delà du deuxième flacon. On réunit les liquides des deux premiers flacons et on amène le volume à 250 cmc. avec de leau distillée ; au préalable après avoir arrêté le courant de vapeur d'eau, on laisse passer un courant d'air pendant 1/4 d'heure pour refroidir l'appareil. Dans trois tubes à essai, on verse 5 cmc. du liquide recueilli et 2 cmc. d'acide sulfurique pur et concentré, on agite et on chauffe jusqu'à légère ébullition, le contenu du premier tube. Cela fait, on retire du feu et, agitant chaque addition, on verse dans le tube chauffé 1,2... n dixièmes de centimètre cube de liqueur titrée de bichromate jusqu'à ce que le mélange d'abord franchement vert tant que la matière organique est en excès, prenne une teinte se dégradant vers le jaune ; on note le nombre de dixièmes de centimètre cube employés. Dans le second tube chauffé, on verse, en agitant, un volume de liqueur titrée de bichromate inférieur de 2 à 3 dixièmes de centimètre cube au précédent, de façon à rester à une teinte franchement verte. Dans le troisième tube enfin, chauffé comme précédemment, on verse d'abord le même nombre de dixième de centimètre cube que dans le second, puis goutte à

goutte en agitant chaque fois, on continue l'addition de liqueur titrée jusqu'à début de dégradation de la teinte vers le jaune-vert ce qui se voit très bien par comparaison avec les deux repères précédents. Soit n dixième de centimètre cube utilisés dans la troisième opération ; si on a employé la liqueur titrée à 24 g. par litre, il y a $\frac{n}{2 \times 10}$ grammes de glycérine par litre de liqueur recueillie à la distillation ; ce soluté correspond à 10 fois le volume du vin soumis à l'expérience ; donc dans un litre de vin, il y a $\frac{n \times 10}{2 \times 10} = \frac{n}{2}$ grammes de glycérine.

L'opération ne dure que 4 heures et le produit distillé est complètement neutre. On trouve des résultats analogues en titrant une solution de glycérine avant et après la distillation ; le passage d'un courant de vapeur d'eau pendant 3 heures détermine l'entraînement complet de la glycérine, que celle-ci soit en solution aqueuse ou introduite dans le vin ; on a pu ainsi séparer 23 g. de glycérine par litre. Des dosages répétés sur le même vin ont donné des résultats identiques ; enfin en additionnant un vin dont la glycérine est déjà titrée, d'une quantité connue de glycérine, on retrouve cette dernière à 0,10 ou 0,25 0/00 près. Voici d'ailleurs le résultat de quelques expériences des auteurs.

	Glycérine par litre									
Vin naturel.....	6g.50		6g.50		6g.50		5g.00		6g.00	
Glycérine ajoutée.....	0	00	1	60	3	20	4	16	16	50
Glycérine totale.....	6	50	8	10	9	70	9	16	23	00
Quantité retrouvée.....	6	50	8	00	9	50	9	00	22	75
Ecart.....	0	00	0	10	0	20	0	16	0	25

Les auteurs ont fait aussi sur les mêmes vins le dosage de la glycérine par le procédé Pasteur et par leur méthode ; comme le montrent les chiffres suivants, par leur méthode, ils trouvent toujours des quantités de glycérine nettement supérieures.

	Glycérine par litre									
Pasteur.	5 g. 78	4 g. 12	5 g. 72	5 g. 61	5 g. 22	5 g. 05	4 g. 22	4 g. 09	4 g. 90	5 g. 99
Bord et Racz..	6 g. 00	4 g. 50	6 g. 50	6 g. 50	5 g. 50	5 g. 50	6 g 50	5 g. 10	5 g. 50	7 g. 00

IV. — Dosage de la glycérine par éthérification au moyen du chlorure de benzoïle.

F. Zetzche a indiqué le procédé suivant : Dans une éprouvette de 100 cmc. contenant quelques perles de verre, on introduit 10 cmc. de solution de glycérine à 1 0/0 et 5 cmc. de chlorure de benzoyle avec 15 g. de lessive de soude de poids spécifique 1,3, et on agite jusqu'à ce que le mélange commence à s'échauffer. On le place alors dans un bain à 15° ; on agite de temps en temps jusqu'à destruction complète du chlorure de benzoyle, et séparation de l'éther-sel. Après addition de phénolphtaléine, le liquide est neutralisé presque complètement avec l'acide sulfurique dilué et finalement l'éther sel, est agité avec de l'éther et de l'éther de pétrole. Dans ce but, le liquide est transvasé dans une ampoule à séparation, en employant 15 cmc d'eau de lavage, et agité avec 35 cmc. d'éther et 30 cmc. d'éther de pétrole. La couche éthérée est encore agitée avec 30 cmc. d'eau, et la couche aqueuse réunie à l'eau de lavage est agitée avec 15 cmc. d'éther et 15 cmc. d'éther de pétrole. La solution éthérée purifiée est évaporée ; le résidu est desséché à 100°

dissous dans 25 cmc. d'alcool à 90° et après addition de 25 cmc. d'eau, abandonné à la cristallisation ; on essore, on sèche et on pèse les cristaux. Comme correction on ajoute 0 g.,01 au poids trouvé, afin de tenir compte de la faible solubilité dans l'alcool dilué. En multipliant par le facteur empirique 0,2375, on a la quantité de glycérine. Ce moyen de dosage a été employé pour le vin et la bière.

V. — **Dosage de la glycérine par transformation en iodure d'isopropyle.**

Zeisel a montré que la glycérine en liqueur aqueuse est dosable par transformation en iodure d'isopropyle puis conversion de celui-ci en iodure d'argent.

$$C^3H^8O^3 + 5\,HI = C^3H^7I + 2\,I^2 + 3\,H^2O$$

A 5 cmc. d'une liqueur contenant au plus 5 0/0 de glycérine, on ajoute 15 cmc. d'acide iodhydrique de densité 1,9, puis on chauffe à l'ébullition. La formation d'iodure d'isopropyle est immédiate. En faisant passer dans le liquide un courant de gaz carbonique qu'on dirige ensuite dans un condensateur maintenu chaud, puis dans un barbotteur contenant de l'eau chaude et du phospore rouge, on retient l'iode et l'acide iodhydrique. L'iodure d'isopropyle passe et vient se décomposer au contact d'une liqueur de nitrate d'argent ; le précipité d'iodure d'argent est purifié par l'acide azotique et pesé. Ce mode opératoire appliqué à la triacétone, combinaison glycérique type, facile à purifier, donne des nombres dont l'écart ne dépasse pas quelques déci-milligrammes pour 100 à 150 mmg. de glycérine.

Dans le cas des vins, il faut d'abord éliminer un certain nombre de corps nuisibles, tels que les composés sulfurés, les alcools, les éthers, l'acétal. Pour

cela, on ajoute à 100 cmc. de vin, du tanin et de l'acétate de baryum ; on distille 70 cmc. de liquide et on complète le résidu à 50 cmc., si le vin est pauvre en sucre, à 100 cmc. si le vin est doux. Enfin, sur 5 ou 10 cmc. du liquide filtré, on fait réagir l'acide iodhydrique comme il a été dit précédemment. Parmi les constituants des vins naturels, le glycol isobutylénique sera compté comme glycérine, mais sa proportion normale est très inférieure à celle de la glycérine. La mannite, également génante, ne se rencontre pas dans les vins et probablement dans les moûts. Enfin la présence du sucre interverti ne cause pas d'erreur notable. Malgré les restrictions de leur méthode, les auteurs la déclarent très supérieure au procédé officiel : évaporation en présence de chaux, puis extraction à l'alcool éthéré. Ils ont constaté que le résidu de cette opération n'est pas de la glycérine pure, mais que traité par l'acide iodhydrique, il donne avec l'iodure d'isopropyle de l'iodure l'isobutyle et 10 0/0 d'un produit iodé résineux.

VI. — **Dosage colorimétrique indiqué par Denigès.**

On doit avoir de l'eau bromée, récemment préparée comme suit : on agite fortement dans un flacon à l'émeri de 200 à 250 cmc et jusqu'à complète dissolution 0 cmc 3 de brome dans 100 cmc d'eau distillée.

On évapore à peu près à sec au bain-marie 1 cmc de vin rouge, on délaye le résidu dans 10 cmc d'eau bromée au titre inidqué ; on filtre pour éliminer les œnotanins bromés ; on chauffe au bain-marie pendant 20 minutes puis à l'ébullition pendant quelques minutes. Il est alors possible d'obtenir avec 0 cmc 4

du liquide, les réactions colorées et les bandes caractéristiques de la glycérine : précipité noir de mercure réduit, précipité d'abord jaune puis rouge avec le réactif de Nessler, précipité blanc de ferrocyanure cuivreux, précipité cristallin avec le réactif de Bonnans, précipité rougeâtre d'oxyde cuivreux avec la liqueur de Fehling. Ce sont là des réactions de réduction difficilement utilisables pour un dosage de glycérine. Mais les réactifs colorants les plus sensibles sont la codéine (en solution alcoolique au 1/20 mc.) qui donne une coloration bleue teintée de vert et une bande d'absorption dans le rouge, et l'acide salicylique (solution alcoolique au 1/20 mc.), qui en présence de bromure de potassium et d'acide sulfurique donne une colration rouge vineux ou violacé intense. Si l'on agit par comparaison avec des liqueurs glycérinées étalons, il est possible d'effectuer avec leur aide des dosages colorimétriques, soit à l'œil nu, soit avec le colorimètre de Dubosq.

CHAPITRE III

Critique et essai de quelques méthodes

Nous n'essaierons pas toutes les méthodes dont nous venons de décrire la technique détaillée. Certaines, basées sur le même principe ne diffèrent d'ailleurs que par quelques détails : c'est le cas des divers procédés dans lesquels on sépare la glycérine par le même dissolvant ; un mélange éthéro-alcoolique.

Aussi dans ce groupe, nous nous occuperons spécialement de la méthode indiquée par M. Blarez avec certains détails de technique modifiés par M. Laborde, et de la méthode officielle allemande. Ces deux procédés, comme tous ceux que nous avons indiqués dans notre paragraphe V, chapitre II ne sont que des modifications de la méthode de Pasteur qui, chronologiquement a été la première basée sur le même principe. Nous étudierons aussi les méthodes de Beys, Rocques, Trillat enfin celle de Bordas et de Raczkowski, où on recueille la glycérine en l'entraînant par la vapeur d'eau.

Tout d'abord, il nous paraît intéressant de reproduire quelques critiques générales formulées par MM. Beys, Trillat et Laborde. Dans le *Journal de Chimie de Paris* (1903), M. Trillat dit que les méthodes de dosage de la glycérine par entraînement peuvent être recommandables quand on opère sur des quantités importantes de produit. Mais pour de faibles propor-

tions de glycérine, elles ne peuvent être utilisées par suite d'un cœfficient de perte dû à la viscosité de la glycérine, inconvénient qu'il a toujours constaté. Cette perte négligeable pour plusieurs grammes devient considérable s'il s'agit de centigrammes.

A propos des procédés d'extraction de la glycérine, par un dissolvant quelconque, M. Beys s'exprime ainsi : « On sait qu'il est difficile dans le dosage de la glycérine des vins, d'obtenir des résultats concordants tout en suivant la même méthode. La discussion des causes d'erreur m'a conduit à penser que la raiosn principale de ces incertitudes tenait au manque de précision des méthodes courantes. On indique toujours d'ajouter au vin, pour insolubiliser les acides et les sucres, de la chaux ou de la baryte, sans en spécifier la quanitté. Or, un excès peut s'unir à la glycérine et en retenir une portion plus ou moins grande suivant les conditions du mélange. J'ai constaté que dans les cas les plus ordinaires, il suffit d'une excès de baryte supérieur à 0 gr. 05, pour entraîner une perte très sensible de glycérine. Il peut se produire de plus, à l'égard de la baryte, des erreurs, en plus ou moins, plus grandes encore, la quantité de sucre à insolubiliser dépassant parfois 10 gr. D'où, suivant l'excès employé d'hydrate alcalino-terreux, en plus ou en moins, des résultats dans le dosage trop faibles ou majorés. Au contraire, l'emploi de la quantité juste nécessaire de chaux ou de baryte donne, avec toutes les méthodes actuelles des résultats corrects. »

Dans les *Annales de Chimie analytique* (1905), M. Laborde écrit : « Trillat substitue l'éther acétique sous prétexte qu'il aurait l'avantage d'entraîner moins de matières étrangères. Cette substitution ne me paraît nullement rationnelle, car on obtient les mêmes

résultats avec le liquide éthéro-alcoolique dans les conditions où Trillat emploie l'éther acétique. Tous les essais que j'ai faits ou fait faire sur des vins synthétiques contenant des quantités connues de glycérine cristallisable, ont donné des résultats toujours inférieurs de plus de 25 0/0 aux chiffres théoriques, en appliquant le procédé Trillat. Il en est de même d'ailleurs avec le mélange alcool-éther.

On arrive à des résultats bien meilleurs, mais encore insuffisants en se servant, au lieu de chaux vive, de chaux éteinte avec le minimum d'eau nécessaire, et en appliquant pour l'épuisement du mélange pulvérulent à l'éther acétique ou au liquide éthéro-alcoolique, le système de broyage par des grains de plomb dans un matras, comme je l'ai indiqué. Dans ces conditions, la glycérine extraite par l'un des deux dissolvants est aussi peu colorée qu'avec l'autre.

La présence de noir animal dans la masse à épuiser exerce une action sensible sur la coloration de la glycérine obtenue ; mais il ne faut pas s'exagérer l'importance de cette coloration, à moins qu'elle ne soit très accentuée. D'ailleurs, dans ce cas, j'ai recommandé de traiter par le noir animal, la solution de glycérine avant l'attaque par l'acide sulfurique. Cela est indispensable pour certains vins de liqueur contenant du moût de raisin concentré par la chaleur, et toujours un peu caramelisé, ainsi que pour beaucoup de vins de Sauternes riches en produits colorés dus à l'influence du Botrytis cinéréa. En général on peut ajouter avec avantage, du noir animal lavé et bien sec, à la pâte calcaire. Le noir dessèche cette pâte et retient les traces de matières étrangères plus ou moins colorées qui pourraient être entraînées par le liquide éthéro-alcoolique.

Quant à l'addition d'alcool à l'éther acétique, indiquée par Rocques pour augmenter le pouvoir dissolvant de cet éther à l'égard de la glycérine, elle va à l'encontre des recommandations de Trillat qui préconise l'éther acétique parfaitement pur.

En somme la substitution de l'éther acétique au mélange éthero-alcoolique de Pasteur présente, au point de vue de l'exactitude du dosage de la glycérine, des inconvénients beaucoup plus grands que l'avantage qui lui a été attribué, et à ces inconvénients s'en ajoute un autre, si l'on songe que l'éther acétique coûte encore 4 fois plus cher que le mélange éthéro-alcoolique. »

La description des différentes méthodes de dosage de la glycérine dans le vin, les critiques formulées par des maîtres éminents, nous montrent beaucoup de contradictions. Il semblerait donc qu'aucune de ces méthodes n'est vraiment satisfaisante. A priori nous ne devons point nous étonner de ce fait ; nous voyons bien en effet que lorsque plusieurs théories sont émises pour expliquer le même phénomène, plusieurs méthodes opératoires appliquées pour obtenir le même résultat, en général aucune de ces théories n'est vraiment satisfaisante, aucune de ces méhtodes n'est à l'abri de la critique. Nous avons indiqué 18 procédés de dosage de la glycérine, tous plus ou moins employés. Si l'un d'eux était vraiment irréprochable, il subsisterait seul et les autres tomberaient dans l'oubli. C'est encore un fait assez général ; quand une théorie, quand une méthode sont reconnues bonnes, cette théorie, cette méthode sont uniques et on n'en cherche pas de nouvelles.

Mais malgré tout, certaines méthodes sont préférables à d'autres, du moins à notre avis. Nous basant

uniquement sur nos expériences, nous allons indiquer quels sont ces procédés et pourquoi nous rejetons les autres pour adopter ceux-là.

Nous n'avons pas cru devoir essayer les méthodes Macagno, Pasteur, Medicus, Tarbouriech, Raynaud, Lecco, Jean, Laborde, Partheil, Zetzche, Zeisel, Denigès, qui, a priori, nous ont paru peu pratiques, pour des raisons que nous allons indiquer tout d'abord.

I. **Critique des méthodes non expérimentées.** — Dans la méthode Macagno le vin est traité par de l'oxyde de plomb à deux reprises ; on peut même affirmer qu'il y a excès d'oxyde car ce dernier n'est pas entièrement employé pour la précipitation des sucres et des acides, surtout dans le cas de vin doux. Dans ces conditions, la glycérine retient toujours de l'oxyde de plomb et en supposant qu'avec l'alcool on entraîne en dissolution toute la glycérine du vin, on entraîne en même temps de l'oxyde de plomb retenu par cette glycérine ; de telle sorte qu'après évaporation de l'alcool on pèsera un résidu constitué par la glycérine plus de l'oxyde de plomb. Ce dernier étant très lourd, il suffit d'une très petite quantité pour fausser les résultats. Mais on ne recueille pas toute la glycérine libre contenue dans le vin ; une certaine quantité se combine à l'oxyde de plomb pour former des sels mono, di ou trimétalliques. C'est là une seconde cause d'erreur. Il en existe une troisième, peut être plus importante. L'alcool dissout en même temps que la glycérine les produits cétoniques, aldehydiques, alcooliques supérieurs, certains sels complexes qui se trouvent normalement dans le vin et n'ont pas été précipités par l'oxyde de plomb. Après évaporation de l'alcool, ces produits seront pesés comme étant de la

glycérine. Cette solution alcoolique devrait donc être purifiée avant son évaporation.

Les méthodes Pasteur, Médicus, Tarbouriech sont absolument analogues aux méthodes Blarez, Laborde et allemande que nous avons expérimentées. Le dissolvant de la glycérine est toujours le mélange éthéro-alcoolique contenant 1 d'alcool pour 1,5 d'éther. Les sucres, les acides sont toujours précipités par la chaux éteinte. De simples détails de technique, d'ailleurs insignifiants ne peuvent influer sur les résultats, les avantages et inconvénients de ces méthodes seront donc les mêmes que ceux du procédé du laboratoire Blarez. On doit cependant tenir compte de la modification de M. Goupil qui a bien sa raison d'être dans le cas de vins plâtrés ou riches en sels minéraux. Dans le cas de vins normaux cette soustraction du poids des cendres n'influe guère sur le résultat, et nous pensons qu'elle est inutile, d'autant plus que nous ne pouvons faire un dosage de glycérine qu'avec une exactitude relative.

La méthode Raynaud n'est pas applicable aux vins doux, car une simple neutralisation du vin par l'eau de baryte ne nous débarrassera pas du sucre, qui sera ensuite dissous (en petite quantité c'est vrai) par le mélange éthéro-alcoolique. Ce sucre non volatil à 120° retiendra de la glycérine, lors de la distillation de cette dernière. A cette température, d'ailleurs, toute la glycérine ne distillera pas ; il faudrait au moins atteindre 170° à 180° ; elle distillera d'autant moins qu'elle se trouve retenue par le sucre si le vin était doux par les sels organiques et mineraux, par les substances extractives du vin dissoutes par le mélange éthéro-alcoolique. La perte de poids après la distillation donnera donc un chiffre de glycérine

trop faible. Cette méthode a aussi l'inconvénient d'être très longue : elle demande plusieurs jours à cause des évaporations dans le vide.

Dans le procédé F. Jean on utilise l'oxyde de plomb ; donc on a les mêmes causes d'erreur qu'avec la méthode Macagno. De plus on sèche la glycérine retenue par la litharge à 110° ; à cette température la tension de vapeur de la glycérine est suffisante pour qu'il y ait une perte sensible. L'erreur est encore augmentée par la seconde partie de l'opération ; en effet on retranche du poids de la glycérine retenue par la litharge le poids des matières dissoutes dans le mélange éthéro-alcoolique et séchées à 160° ou 170°. Parmi ces matières fixes à 170° se trouve une notable quantité de glycérine retenue par les sels et autres substances étrangères, retenue d'autant plus facilement qu'à l'air libre elle ne bout qu'à 290°. L'auteur lui-même a reconnu qu'il y avait une erreur importante en moins, puisqu'il indique de multiplier le résultat par le facteur empirique 1,243. A priori cette méthode ne nous paraît pas offrir les garanties nécessaires pour un dosage exact même à 0 gr. 20 près par litre ; ce qui n'implique qu'une erreur de 0 gr. 015 en plus ou en moins dans l'opération.

La méthode Lecco ne diffère des procédés Blarez, Pasteur, etc... que par la faible proportion de l'éther dans le mélange éthéro-alcoolique employé comme dissolvant de la glycérine. Or l'éther a pour but de purifier la solution glycérique en précipitant les substances solubles dans l'alcool, en particulier les sucres. Il en résulte qu'après évaporation on aura une glycérine bien plus impure que celle obtenue par les méthodes Blarez, Pasteur, etc... Il nous a donc paru inutile d'essayer le procédé de Lecco.

Le moyen indiqué par M. Laborde pour évaluer la quantité de glycérine en dissolution dans le solvant employé pour l'extraction ne nous paraît pas très pratique. Il nous semble difficile d'affirmer que l'acide sulfurique après avoir servi à former le charbon n'agit pas sur ce charbon, d'autant plus qu'on peut facilement dépasser la température de 200°. Il est probable qu'on doit ainsi perdre une petite quantité de charbon ; en second lieu il est presque impossible de chauffer le charbon obtenu au rouge sombre sans avoir une légère perte. Le résultat final est d'autant plus faussé que le poids du charbon doit être multiplié d'abord par 2,56 et ensuite par 20 si on a employé 50 cmc de vin, pour avoir la quantité de glycérine par litre.

Même avec une grande habitude ce procédé est très délicat et nous ne croyons pas qu'il supprime les erreurs inévitables, mais très légères, dues à la perte de glycérine pendant sa dessication à l'étuve même au-dessous de 100°.

Partheil sépare la glycérine par distillation dans le vide à 150° ; Le codex de 1908 indique comme température d'ébullition de la glycérine dans le vide, 170°. Il nous semble donc qu'à 150° on ne retire pas la totalité de la glycérine, laquelle est d'ailleurs retenue en partie par les sels minéraux et les sucres du vin ; on conçoit que l'erreur soit considérable dans le cas de vins plâtrés et surtout sucrés. D'un autre côté il est impossible d'élever la température au-dessus de 170° car alors la glycérine est altérée. Mais il existe une seconde cause d'erreur dans la méthode de Partheil. Ce dernier admet que la glycérine est en totalité transformée en acide oxalique par le permanganate de potasse en présence de soude. Mais, par oxydation

la glycérine ne donne pas immédiatement de l'acide oxalique, il se forme des produits intermédiaires tels que l'aldehyde glycérique, l'acétone glycérique l'acide glycérique, l'acide glycolique, l'acide glyoxalique. Une oxydation énergique donne les acides glycolique, glyoxalique et oxalique ; même avec une oxydation prolongée on obtient une petite quantité de produits intermédiaires en particulier des acides glyoxalique et glycolique. Comme dans le titrage on ne tient compte que de l'acide oxalique, il y a évidemment perte de glycérine. D'un autre côté le vin étant très complexe au point de vue de la composition chimique, il est très possible qu'il distille à 150° en même temps que la glycérine des composés organiques pouvant donner de l'acide oxalique par oxydation, ce qui fausse le résultat en sens inverse.

La méthode de Zetzche n'est pas pratique ; même en supposant que la réaction d'ethérification de la glycérine par le chlorure de benzoïle se fasse d'une façon complète (ce qui est peu probable étant donné la lenteur de la formation des éther-sels, dans la série benzénique) des causes d'erreur subsistent ; d'autres composés organiques du vin peuvent agir. La méthode n'est applicable avec succès que dans le cas d'une solution aqueuse de glycérine. On devra donc au préalable extraire celle-ci par un moyen quelconque. Lorsqu'on aura une solution glycérique, il sera plus simple de l'évaporer et de peser que de doser à l'état d'éther benzoïl-glycérique. Les mêmes critiques s'appliquent au procédé Zeisel où on transforme la glycérine en iodure d'isopropyle.

Enfin, le dosage colorimétrique indiqué par Denigès est encore moins pratique, et moins exact.

D'abord on opère sur 1 cmc de vin, une erreur est déjà multipliée par 1000, ce qui est énorme étant donné la faible proportion de glycérine. Il est d'autre part, impossible de comparer les colorations obtenues avec une liqueur étalon et avec la liqueur à titrer ; ces colorations sont en effet très complexes (bleu verdâtre, rouge violacé) et une légère différence d'intensité est inappréciable.

II. **Critique des méthodes essayées.** — Les méthodes Blarez allemande, Beys, Rocques, Trillat et Bordas, d'ailleurs presque exclusivement employées aujourd'hui, nous ont paru meilleures, à priori. Ce sont donc ces différents procédés que nous avons expérimentés.

Nous avons fait deux séries d'expériences d'abord sur un vin rouge ordinaire, puis sur un vin rouge très doux. Le dosage dans un vin blanc est moins concluant, car la glycérine obtenue est toujours plus blanche et moins impure la matière colorante n'intervenant pas. C'est pour cela que nos expériences ont uniquement été faites avec des vins rouges.

Les sucres réducteurs ont été dosés par la liqueur de Fehling : nous avons pris 100 cmc de vin ; nous avons évaporé au 1/4, rétabli ensuite le volume primitif avec de l'eau distillée ; nous avons ajouté 10 cmc de solution de sous acétate de plomb ; après filtration (90 cmc seulement sont recueillis), nous ajoutons 8 cmc de solution saturée de sulfate de soude ; nous filtrons et dosons les sucres dans le filtrat ; le résultat est augmenté de 2/10.

Après avoir dosé la glycérine contenue dans le vin soumis à l'expérience, nous avons ajouté à ce même vin des quantités connues de glycérine pour effec-

tuer ensuite de nouveaux dosages. Mais nous n'avons pu ajouter de la glycérine anhydre, pure, n'ayant pu nous en procurer ; nous avons employé de la glycérine officinale, dont la densité, prise par la méthode du flacon était 1,2339. En nous reportant à la table du Codex nous voyons que :

3 gr.	de cette glycérine correspondent à	2 gr. 66	de glycérine pure
5 gr.	—	4 gr. 43	—
10 gr.	—	8 gr. 87	—

10 gr. de cette glycérine officinale ont été mis à l'étuve à eau ; après refroidissement en présence d'acide sulfurique, sous une cloche, nous avons pesé. Nous avons trouvé une perte de poids de 1 gr. 11, ce qui confirme les résultats obtenus par la prise de la densité.

Donc, lorsque nous avons ajouté au vin 3 gr., 5 gr., 10 gr., de glycérine officinale, en réalité nous n'avons introduit que 2 gr. 66, 4 gr. 43, 8 gr. 87 de glycérine pure, anhydre, produit que nous devions retrouver par le dosage.

1°. **Vin non sucré.** — La quantité de sucre par litre de vin bien fermenté varie entre 1 gr. et 3 gr.; au-dessus de ces proportions on peut considérer le vin comme sucré. Le vin soumis à l'expérience contenait 1 gr. 375 de sucres réducteurs par litre, et pas de saccharose ; son degré alcoolique était 10,7.

Nous avons pris plusieurs litres de ce vin et nous l'avons mis en petits flacons de 150 cmc bien bouchés et que nous avons couchés pour assurer la conservation. Nous avons ensuite ajouté 3 gr., 5 gr., 10 gr. de glycérine hydratée par litre de vin ; ce mélange a été comme le vin pur mis en petits flacons bouchés et couchés. C'est sur ces échantillons, bien

conservés et absolument identiques entr'eux que nous avons effectué nos dosages.

a) *Méthode Beys.* — Notre vin contenant moins de 5 0/0 de sucre, nous avons procédé à une seule extraction suivant les indications de M. Beys.

50 cmc de vin ont été neutralisés par la baryte, puis évaporés au bain-marie à 70°, jusqu'à consistance sirupeuse, en ayant soin d'agiter de temps en temps pour éviter la formation de croûtes. Après addition de sable pour bien diviser le sirop et dessication parfaite du mélange, nous avons traité à chaud (50°) à quatre reprises différentes par 20 cmc d'acétone. La liqueur filtrée a été évaporée au bain-marie tiède et le résidu séché à l'étuve entre 60, 70°. La pesée a été faite après refroidissement en présence d'acide sulfurique. Comme on le voit cette méthode très simple demande 5 ou 6 heures au maximum et il est très facile d'effectuer plusieurs dosages en même temps. Elle a cependant un petit inconvénient : la baryte nécessaire pour neutraliser le vin ne retient pas entièrement la matière colorante du vin, de telle sorte que la solution acétonique de glycérine que nous avons obtenue est toujours colorée en jaune ; par suite la glycérine extraite est légèrement jaune brunâtre. Cependant, elle n'a aucune odeur, elle ne réduit pas la liqueur de Fehling elle a un goût sucré très franc. Une petite quantité de cette glycérine, calcinée au rouge n'a pas laissé de cendres. Nous sommes donc autorisés à penser que malgré sa légère coloration elle est presque pure. Deux dosages ont été effectués avec du vin pur, et avec le même vin additionné de 2 g.,66, 4 g.,43, 8 g.,87 de glycérine anhydre par litre ; voici nos résultats :

	Vin pur	Vin + 2 g. 66 Glycérine	Vin + 4 g. 43	Vin + 8 g. 87
Glycérine par litre.....	4.96	7.58	9.35	13.70
	4.93	7.50	9.30	13.58

Nous voyons que les chiffres trouvés concordent presque avec les chiffres théoriques en supposant que le vin pur contient bien 4 g., 95 de glycérine par litre. Nous avons au maximum une perte de 0 g., 25 par litre, ce qui est insignifiant sur un total de 14 g.. De plus, deux opérations répétées sur le même vin, donnent des résultats presque identiques.

b). *Méhtode Trillat.* Dans une première série d'expériences, nous avons suivi très fidèlement les indications de l'auteur ; toutefois au lieu de laisser le mélange d'extrait de vin, de charbon et de chaux quelques minutes seulement au contact de l'éther acétique, comme l'indique M. Trillat, nous avons agité pendant 4 ou 5 heures au moins en employant 3 fois 30 cmc. d'éther. Nous avons obtenu des chiffres toujours bien inférieurs à ceux donnés par la méthode Beys.

	Vin pur	Vin + 2 g 66 glycérine	Vin + 4 g. 43	Vin + 8 g 87
Glycérine par litre.....	3.90	6.31	7.80	10.78
	3.99	6.37	7.75	10.70

La glycérine ne réduit pas la liqueur de Fehling et est moins colorée que celle obtenue par la méthode

Beys. Cela tient au traitement du vin par le noir animal. Mais, même en supposant que la glycérine soit plus pure, la différence de 1 g. par litre qui existe entre les chiffres précédents et les chiffres donnés par la méthode Trillat, ne peut être imputée aux impuretés. D'ailleurs, nous constatons que par l'éther acétique, nous ne retirons jamais toute la glycérine ajoutée artificiellement au vin, et la perte est d'autant plus considérable que la quantité de glycérine ajoutée est plus grande. Nous croyons que la quantité restreinte de glycérine trouvée dans le vin pur, et la perte notable constatée dans le vin scheelisé, proviennent de la faible solubilité à froid de la glycérine dans l'éther acétique. Cette opinion nous paraît bien établie par nos expériences sur le même vin, après la modification suivante de la méthode. Nous avons introduit le mélange pulvérulent à épuiser dans une cartouche en papier filtre. Cette cartouche est placée dans un appareil à lixiviation de Soxlhet, surmonté d'un réfrigérant à eau, de Liébig ; la partie inférieure du lixiviateur est adaptée à un ballon renfermant 90 cmc. d'éther acétique et plongeant à moitié dans un bain-marie chauffé à 90°, 95°. On poursuit la lixiviation pendant 4 heures. De cette façon, la glycérine se trouve en contact pendant 4 heures avec l'éther acétique à une température voisine de 60°, 65° et sa dissolution se fait bien plus facilement. Voici d'ailleurs le résultat de quelques dosages :

	Vin pur	Vin + 2 g. 66	Vin + 4 g. 43	Vin + 8 g. 87
Glycérine par litre.....	4.70 4.72	7.25 7.31	8.91	12.45

Ces chiffres se rapprochent assez sensiblement de ceux obtenus par la méthode Beys ; ils sont bien plus voisins des chiffres théoriques dans le cas de vin glycériné que ceux donnés par la méthode Trillat non modifiée. Nous estimons donc qu'il y a avantage, dans lemploi de ce procédé de dosage, à utiliser la lixiviation pour extraire la glycérine.

c) *Méthode Rocques.* — Elle a surtout été indiquée pour les vins sucrés, mais elle s'applique très bien aux vins ordinaires ; dans ce cas nous l'avons simplifiée. Au vin évaporé, nous ajoutons 10 g. de sable fin, 4 à 5 g. de chaux vive, puis nous épuisons ce mélange par l'alcool. Ce dernier est évaporé par l'ébullition jusqu'à 10 à 15 cmc. On ajoute alors un peu de sable, 0 g. 50 de chaux et on évapore dans le vide. On traite ensuite la poudre comme il a été indiqué. La méthode est un peu longue à cause des évaporations dans le vide, c'est là son seul inconvénient. La glycérine obtenue est presque incolore, d'un goût sucré, ne réduisant pas la liqueur de Fehling. Comme le dit M. Laborde, il y a une contradiction frappante entre les recommandations de M. Trillat et de M. Roques. Le premier emploie l'acide acétique pur, bien privé d'alcool ; le second ajoute 20 0/0 d'alcool à l'éther acétique à seule fin d'augmenter son pouvoir dissolvant. Il est évident que l'alcool favorise la dissolution de substances étrangères, mais en quantité très faible. En effet, la glycérine n'est pas plus colorée que par la méthode Trillat ; seule la quantité de cendres laissé par calcination est un peu plus considérable. Mais les avantages de la méthode Rocques apparaissent nettement si l'on compare les résultats des dosages de glycérine dans les mêmes vins effectués au moyen de l'éther acétique pur, et

de l'éther additionné d'alcool. On voit que par la méthode Rocques, on retrouve sensiblement toute la glycérine ajoutée à un vin dont la teneur en glycérine est déjà connue ; les chiffres trouvés sont presque les mêmes que ceux obtenus avec la méthode Beys. Par contre ils sont bien supérieurs à ceux de la méthode Trillat.

	Vin pur	Vin + 2g.66	Vin + 4g.43	Vin + 8g.87
Glycérine par litre.....	5.01	7 60	9.40	13.67
	5.07	7.65		14.01

M. Roques recommande d'évaporer la solution glycérique dans le vide, pour éviter les pertes par la chaleur. Cette précaution est nécessaire, comme le prouvent d'ailleurs nos expériences. Nous avons, dans tous nos dosages par cette méthode, évaporé la moitié de la solution glycérique dans le vide, ce qui nous a donné les résultats ci-dessus. La seconde moitié de la solution a été évaporée à l'étuve à eau, c'est-à-dire à 90° environ ; voici les résultats que nous avons trouvés :

	Vin pur	Vin + 2g.66	Vin + 4g.43	Vin + 8g.87
Glycérine par litre.....	4.93	7.41	9.18	13.37
	4.99	7.50		13.70

La comparaiosn des deux tableaux nous prouve que l'évaporation par la chaleur à 90° au maximum,

occasionne une perte de glycérine variant de 0 g. 14 à 0 g. 25 par 10 g.

d) Méthode Blarez. — Cette méthode nous a donné de la glycérine blanche, bien moins colorée que par tout autre procédé, sans arrière goût, ne réduisant pas la liqueur de Fehling. Cependant la glycérine ainsi obtenue doit contenir plus de substances minérales à cause de la forte proportion d'alcool qui entre dans le mélange, employé comme solvant. Quant à l'absence de coloration, elle est évidemment dûe au traitement par le noir animal. Voici les résultats obtenus par cette méthode.

	Vin pur	Vin + 2g.66	Vin + 4g.43	Vin × 8g.87
Glycérine par litre.....	4.83	7.46	9.09	13.50
	4.89	7.39	9.19	13.77

Nous ferons remarquer que ces chiffres sont intermédiaires entre ceux donnés par la méthode Trillat et ceux des méthodes Beys et Rocques. Ces résultats sont cependant intéressants, car deux expériences sur le même vin ont toujours donné des chiffres presque identiques, et la glycérine ajoutée a toujours été presque entièrement retrouvée.

e) Méthode officielle allemande. — Nous avons toujours obtenu par ce procédé des chiffres nettement supérieurs à ceux donnés par les quatre méthodes déjà expérimentées ; d'un autre côté la glycérine est jaune foncé, plus colorée que celle obtenue par la méthode de Beys. Il est donc probable que l'augmentation de la quantité de glycérine tient aux impuretés

Ces matières étrangères n'existent pas dans la glycérine provenant du procédé Blarez, quoique le dissolvant soit le même, parce que M. Blarez ajoute au vin du noir animal, et une quantité de chaux presque double de celle qui est utilisée dans la méthode allemande. Opérant toujours sur le même vin, nous avons trouvé les chiffres ci-dessous :

	Vin pur	Vin + 2g.66	Vin + 4g.43	Vin + 8g.87
Glycérine par litre.....	5.22	7.95	9.50	13.80
	5.21	8.01	9.45	13.65

f) *Méthode Bordas et de Raczkowski.* — Pour entraîner la glycérine, nous avons employé le dispositif suivant. Un premier ballon contenant de l'eau sert de générateur de vapeur; par un tube effilé à son extrémité il est relié à un deuxième ballon de 300 cmc. plongeant dans un bain-marie à eau salée. Ce ballon contient les 25 cmc. de vin soumis à l'expérience ; il est relié par un tube à dégagement en verre à un ballon de 500 cmc. qui sert de premier flacon de Woolf ; 3 ballons analogues constituant 3 autres flacons de Wolf. Le dernier est relié à la trompe à vide. L'opération terminée nous recueillons les liquides des deux premiers ballons, portons à 250 cmc. et effectuons le dosage de la glycérine dans cette liqueur.

Cet entraînement de la glycérine par la vapeur d'eau serait parfait si on avait affaire à une solution aqueuse ou hydroalcoolique de glycérine; mais nous ne devons pas oublier que dans le vin, les sucres, les gommes, les sels minéraux, etc., retiennent une no-

table quantité de glycérine, d'où perte de ce produit. Mais en revanche, divers éléments du vin qui réduisent le bichromate de potasse sont entraînés avec la glycérine et le dosage se trouve faussé en sens inverse. De plus pendant l'opération, il se forme des aldéhydes, des cétones, des produits supérieurs qui agissent aussi sur le bichromate et sont comptés pour de la glycérine. Si à ces causes d'erreur, nous ajoutons celle signalée par M. Trillat, qui est dûe à la grande viscosité de la glycérine, nous voyons qu'il n'est guère possible d'affirmer que le distillatum contient toute la glycérine du vin et ne contient que la glycérine. Mais c'est surtout le dosage de cette dernière dans la solution aqueuse qui présente des difficultés considérables. On ne peut évidemment songer à évaporer et peser le résidu ; l'opération serait très longue et les pertes tellement importantes qu'on risquerait de ne pas retrouver la moitié de la glycérine. MM. Bordas et de Raczkowski ont utilisé pour le dosage l'action réductrice de la glycérine sur le bichromate. Ils ont employé une solution de bichromate de potassium pur à 48 g. par litre dont 1 cmc. correspond à 0 g. 005 de glycérine. Cette methode est exposée dans le traité de chimie analytique de M. Denigès, page 524. D'après M. Denigès, Nicloux, qui a particulièrement étudié la méthode chromométrique pour le dosage de l'alcool, l'éther, la glycérine, etc., emploie une solution de bichromate à 19 g. par litre dont 1 cmc. correspond à 0 g. 005 de glycérine. Ces chiffres 19 et 48, sont probablement empiriques ; cependant, la différence est tellement grande, que nous sommes autorisés à supposer qu'il y a erreur de la part de M. Bordas ou de M. Denigés. Cela nous prouve bien dans tous les cas, que cette

méthode n'a rien de scientifique, partant qu'elle ne peut être rigoureuse. Nous avons essayé la solution à 48 g. par litre ; elle nous a donné des chiffres se rapprochant de ceux fournis par les autres procédés de dosage ; nous considérons donc que c'est bien le titre de la solution de M. Bordas qui doit-être maintenu. Le point délicat dans ce dosage, est de bien saisir le terme de la réaction ; malgré l'artifice employé, nous estimons qu'il est presque impossible de distinguer le moment ou la teinte vert-bleuâtre devient vert-jaunâtre ; nous nous sommes bien rendu compte qu'une goutte et même deux de solution titrée en plus ou en moins, ne changent pas la coloration. Mais il est très facile même avec la plus grande attention de commettre une erreur de 2 à 3 dixièmes de centimètre cube de solution titrée. Or une erreur de 2 dixièmes correspond à 1 g. de glycérine en plus ou en moins par litre.

D'autre part ce dosage ne permet qu'une approximation de 0 g. 25, en supposant qu'on saisisse très bien le moment du virage. En effet, 1 dixième de centimètre cube correspond à 0 g. 50 de glycérine par litre ; 1 dixième de centimètre cube égale environ deux gouttes de solution. Or on ne peut évaluer une quantité inférieure à 1 goutte ou 1 vingtième de centimètre cube ce qui correspond à 0 g. 25. Nous sommes donc fort étonnés que M. Bordas, tout en suivant exactement sa méthode ait pu retrouver dans un vin 5 g. 10 de glycérine, comme il l'indique dans un tableau où il compare les résultats de son procédé et de celui de Pasteur.

Tout cela nous explique pourquoi on trouve des quantités de glycérine plus considérables, dans un vin, lorsqu'on emploie cette méthode. Nous avons fait

quelques expériences ; nous en donnons les résultats sans les croire bien exacts, n'ayant pu parvenir à bien observer le moment du changement de coloration.

	Vin pur	Vin + 2g.66	Vin + 4g.43	Vin + 8g.87
Glycérine par litre.....	5.50 6.00	8.00	9.75	14.50

Pour chaque méthode, prenons le chiffre moyen trouvé dans nos expériences, et réunissons tous ces résultats en un tableau :

Méthodes	Vin pur glycérine par litre	Vin × 2g.66 gly. par litre	Vin × 4g.43 gly. par litre	Vin × 8g.87 gly. par litre
Trillat (modifiée).	4.71	7.28	8.91	12.45
Blarez.....	4.86	7.43	9.14	13.64
Beys.....	4.95	7.54	9.32	13.64
Rocques.....	5.04	7.62	9.40	13.84
Allemande.....	5.21	7.98	9.47	13.72
Bordas.....	5.75	8.00	9.75	14.50

D'après ce tableau, résumé de tous les dosages que nous avons effectués, nous voyons que deux méthodes nous ont donné des résultats qui ne varient que de quelques centigrammes. Les autres procédés nous

ont donné des chiffres bien inférieurs, ou bien supérieurs. De plus au moyen de ces deux méhtodes, Beys et Rocques, nous avons toujours retrouvé la glycérine ajoutée, avec une perte de quelques centigrammes seulement,perte inévitable d'ailleurs. Nous avons vu, que quoique légèrement colorée, la glycérine ainsi recueillie n'était pas plus impure que celle obtenue par les méthodes Trillat ou Blarez. Enfin ces deux procédés sont simples, et nous estimons qu'il conviendrait de les introduire dans la pratique courante, délaissant les autres qui nous ont donné des résultats moins comparables entr'eux. Dans toute analyse, nous conseillerions d'effectuer le dosage de la glycérine à la fois par la méthode Rocques et par la méthode Beys ; ce serait là un excellent moyen de contrôle, et commeles chiffres seraient presque identiques on pourrait donner comme résultat,la moyenne des deux.

2° **Vin doux.** — Nous avons utilisé un vin rouge contenant par litre 243 g. 05 de sucres réducteurs 9 g. 30 de saccharose et dont le degré alcoolique était 14,8. Nos expériences ont porté sur ce vin pur et puis sur ce vin scheelisé de 4 g. 43 par litre.

Auparavant, nous avons étudié la solubilité de la glucose dans les différents dissolvants utilisés pour entraîner la glycérine. Nous avons laissé une certaine quantité de glucose en contact pendant 3 heures avec de l'alcool, de l'éther, de l'éther acétique, de l'acétone. Ces quatre solutions ont été filtrées, évaporées à l'étuve à 90°, et le résidu repris par 2 ou 3 cmc d'eau distillée a été traité par la liqueur de Fehling. La solution éthérée n'a pas réduit la liqueur cupropotassique ; la solution acétonique a donné une très légère réduction ; la solution dans l'éther acétique a réduit

un peu plus fortement. Avec des traces de la solution alcoolique, la liqueur de Fehling était réduite. Donc si on emploie comme dissolvant de la glycérine l'alcool et même l'éther acétique ou l'acétone, on devra bien débarrasser le vin de tout le sucre réducteur, sans quoi ce dernier serait entraîné avec la glycérine et pesé comme tel.

a) *Méthode Trillat.* — Nous avons appliqué la méthode en utilisant la lixiviation, au vin pur et additionné de 4 g. 43 de glycérine. Dans les deux cas nous avons trouvé un résultat presque identique : 2 g. 70 et 2 g. 95 par litre, et notre glycérine réduisait la liqueur de Fehling. Suivant les recommandations de l'auteur, nous avons alors dilué notre vin de telle sorte qu'il ne contienne pas plus de 30 g. de sucre par litre ; nous avons pris 1 de vin pour 9 d'eau. Le mélange ne contenait donc que 25 g. de sucres réducteurs par litre. Quatre expériences faites sur cette liqueur, nous ont donné les résultats suivants :

Vin pur dilué au 1/10e : 0 gr. 32 ; 0 gr. 30.
Vin + 4 gr. 43 de glycérine dilué au 1/10 : 0 gr. 60 ; 0 gr. 65.

En supposant que 0 g. 30 représente la quantité de glycérine contenue dans le vin pur, on voit que lorsqu'on scheelise ce vin de 0 g. 44, on ne retrouve que 0 g. 30 de la glycérine ajoutée; il y a perte de 0 g. 14, c'est-à-dire du tiers. De plus cette glycérine réduit légèrement la liqueur de Fehling. Remarquons encore que le vin étant dilué au 1/10e, une erreur se trouve multipliée par 10. Nous rejetterons donc la méthode Trillat dans le cas de vins sucrés.

b) *Méthode Bordas.* — Nous avons seulement fait deux expériences, l'une sur le vin pur nous a donné 3 g. 50 de glycérine par litre ; l'autre sur vin glyc

riné de 4 g. 43 nous a donné 5 g. 75. Donc nous avons une perte de 2 g. 20, c'est-à-dire de moitié ; la glycérine a été retenue par le sucre du vin.

Cette méthode n'est donc pas applicable aux vins sucrés.

c) Méthode allemande. — Quatre expériences sur vin pur et scheelisé nous ont donné une glycérine réduisant très fortement la liqueur de Fehling. Nous avons tout simplement retiré un mélange de glycérine et de sucre réducteur ; un dosage dans ces conditions n'a pas sa raison d'être. Ce résultat était à prévoir, car le sucre très soluble dans l'alcool, n'est pas entièrement précipité par l'éther et d'un autre côté un seul traitement du vin doux par la chaux, ne chasse pas entièrement ce sucre. Nous ne donnons pas les chiffres trouvés, puisqu'ils ne représentent pas de la glycérine, mais un mélange très impur.

d) Méthode Laborde. — Cette méthode spécialement indiquée pour les vins sucrés, nous a donné de bons résultats ; on utilise bien un mélange éthéro-alcoolique, comme solvant de la glycérine, mais on a bien soin de se débarrasser de tout le sucre par un traitement approprié ; c'est pourquoi la glycérine ainsi obtenue, très peu colorée, ne réduit pas la liqueur de Fehling. Toutefois nous ne conseillons pas de transformer la glycérine en charbon et de peser ce charbon, comme l'indique M. Laborde. Il est plus simple et tout aussi exact d'évaporer l'éther et l'alcool et de peser le résidu, comme dans tous les autres procédés. Voici les résultats trouvés :

Vin pur : 4 g. 07 ; 4 g. 09

Vin + 4 g. 43 de glycérine : 7 g. 90 ; 8 g. 00

Nous avons une perte maximum de 0 g. 60, ce qui est peu étant donné la forte proportion du sucre.

c) Méthode Rocques. — Nous avons fait quatre expériences en suivant textuellement la technique indiquée, et évaporant par conséquent dans le vide. La glycérine obtenue est presque incolore et ne réduit pas la liqueur cupropotassique. Voici les chiffres donnés par cette méthode, qui a l'inconvénient d'être un peu longue, mais qui est simple et pratique :

Vin pur	: 4 g. 20, 4 g. 23
Vin + 4 g. 43 de glycérine	: 8 g. 25 ; 8 g. 30

f) Méthode Beys. — Cette méthode est beaucoup plus rapide, elle donne une glycérine un peu plus colorée, mais ne réduisant pas la liqueur de Fehling. Dans le second traitement, nous avons ajouté une quantité de baryte égale aux 4/5 du sucre interverti, contenu dans le résidu, comme l'indique M. Beys pour les vins doux provenant de cépages grecs. Nous constatons que les chiffres donnés par ce procédé sont un peu inférieurs à ceux de la méthode Rocques ; cela tient probablement à ce que, suivant la technique de M. Beys, nous évaporons le soluté glycérique à l'étuve et non dans le vide ; il y a ainsi de légères pertes de glycérine. Voici nos résultats :

Vin pur	: 4 g. 17, 4 g. 12
Vin + 4 g. 43 de glycérine	: 8 g. 20, 8 g. 17

Les trois dernières méthodes, Laborde, Beys, Rocques, nous donnent donc des chiffres presque analogues, et nous permettent de retrouver à peu de chose près les quantités de glycérine ajoutées au vin. Nous avons une perte de 0 g. 50, sur 4 g. 50, soit 1/9 : cette perte est inévitable étant donné la forte quantité de sucre contenue dans le vin et la fixation de la glycérine sur ce sucre.

Dans le cas de vin doux, les trois méthodes sont donc applicables ; cependant nous conseillerions l'emploi des procédés Rocques et Beys qui donnent des chiffres un peu supérieurs, et qui permettent de retirer la glycérine ajoutée avec une perte moins considérable.

CONCLUSIONS

De la critique des méthodes non expérimentées, et des chiffres donnés par celles que nous avons essayées, il résulte qu'il n'existe pas encore une méthode parfaite pour le dosage de la glycérine dans le vin.

Cependant certains procédés donnent des résultats approximatifs, c'est vrai, mais qui sont comparables entr'eux et qui par conséquent, ont une valeur incontestée et peuvent servir à la découverte d'une fraude. Il est donc à souhaiter, étant donné l'importance du dosage de la glycérine, que dans les expertises légales, on exige cette détermination, et qu'il y ait en France une méthode officielle, comme cela existe en Allemagne depuis déjà longtemps.

Dans l'état actuel de nos connaissances, ce sont les méthodes Rocques et Beys qui, à notre avis, offrent le plus de garanties, surtout dans le cas de vin doux.

En terminant nous ferons remarquer, qu'avec ces méthodes on ne recueille jamais toute la glycérine contenue dans un vin ; une certaine quantité est toujours retenue par les sels minéraux et par le sucre : de plus, toute la glycérine n'est peut-être pas entièrement libre ; une partie peut exister à l'état de combinaison chimiques.

Dans la recherche de méthodes plus précises de dosages, on devra donc s'appliquer à séparer la glycérine des sels minéraux et du sucre. Lorsqu'on possèdera ce procédé de dosage absolument exact, il

est à prévoir que de nouvelles règles pour déceler le mouillage et le vinage, viendront s'ajouter à celles de Halphen Gautier, Blarez et Roos.

Alger, le 15 avril 1912.

Vu : *Le Président de la thèse,*
Th. Malosse.

Vu : *Le Doyen,*
Curtillet.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

Le Recteur,
E. Ardaillon.

BIBLIOGRAPHIE

AMTHOR — Repert. analytic. Chemie, 1886, t. 6 p. 155.

BORGMANN. — Zeitschrift analytic, Chemie 1881. t. 20 p. 425.

BORGMANN. — Zeitschrift analytic. Chemie, 1882. t. 21 p. 239.

BARTH. — Pharm. Centrall. 1884. t. 25. p. 483.

BARTH. — Pharm. Centrall. 1886. t. 27. p. 244.

Beusemann. — Repert. analyt. Chem. 1886. t. 6. p. 251 et 313.

BEYS. — Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, 4 juillet 1910.

BLAREZ. — Vins et spiritueux, 1908.

BORDAS et RACZKOWSKI. — Comptes-rendus. Académie des Sciences, 1896.

BORDAS et RACZKOWSKI. — Comptes-rendus. Académie des Sciences, 1897.

H. COPAUX. — Journal de Chimie de Paris, 1904. t. 32, p. 1277.

DENIGÈS. — Journal de Chimie de Paris, 1909, t. 5 p. 425.

DENIGÈS. — Précis de Chimie analytique, 1908.

FABRIS. — Annale del lab. delle Gabele Roma, 1897.

FRIEDBERG. — Ueber Glycérinbestimmung in vergohrenen Getranken. — Dissert. Universitat Berlin, 1890.

GAUTIER. — Comptes-rendus. Académie des Sciences, 1890. (Différence entre les mistelles, les vins de liqueur et les vins complets).

GAUTIER. — Sophistication et analyse des vins, 1891.

GIRARD. — Analyse des matières alimentaires, 1904.

GOUPIL. — Tableaux synoptiques pour l'analyse des vins, 1900.

M. L. GRUNHUT. — Zeits. für analyt. Chem. 1909 p. 386.

HAAS. — Zeitsch. Nahrungs. Unters. u. Hyg. 1889, t. 3. p. 161.

G. Halphen. — Annales de Chimie analytique, 1905. [Etudes sur la recherche des fraudes des vins].

Hehner. — Analyt. Chem. 1887. t. 12, p. 65.

Hehner. — Journ. soc. Chem. ind. 1889, t. 8, p. 4.

Hehner. — Zeitschr. analyt. Chem. 1889, t. 28, p. 359.

Kayser. — Zeitsch. analyt. Chem. 1884, t. 23, p. 298.

Kulisch. — Analyse chimiques des vins [traduit par Chenu et Pellet], 1910.

Kulisch. — Forschungs berichte für Lebensmittel usw, 1280.

Kulisch. — Forschungs Lebensm. Hyg. 1894, t. 1, p. 280, 311, 361.

Kulisch. — Weinbau u. Weinhandel, 1894, t. 12, p. 416.

Kyll. — Chem. Zeitung, 1885, t. 9. p. 1372.

J. Laborde. — Annales de chimie analytique, 1905.

P. A. Lamanna. — Boll. chim. Farm. t. 36 p. 132, 1897.

Lecco. — Chem. ztg. 1892 t. 16, p. 504.

Lecco. — D. Ch. G. t. 25, p. 2047 [in Journal chimie, Paris 1893, p. 20.]

Médicus u Full, Repert. analyt. chimie, 1886, 6. 5, bericht 4.

Moritz. — Chimie ztg 1884 t. 8, p. 1743.

Moritz. — Arbeiten ans. d. Kaiserl. Gesundheit, 1889 t. 5, p. 349.

Nessler u Barth. — Zeitschr analyt. chimie, 1883 t. 22, p. 170.

Nessler u Barth. — Zeitschr analyt. chimie, 1884 t. 23, p. 323.

C, Neubauer u E. Bargmam. — Zeitschr analyt. chimie, 1878, 17, 442.

A. Partheil. — Arch. de Pharm., t. 233, p. 391.

Paxtau. — Chem. News, 1894, t. 69, p. 235.

Post et Neumann. — Traité complet d'analyse chimique 1910 [trad. par Chenu et Pellet].

Proskaner — Pharm. centrall. 1892 t. 33, p. 369.

X. Rocques. — Journal chimie analytique, 1905.

SAMELSON. — Chimie ztg. 1886, t, 10, p. 933.

TARBOURIECH. — Technique des analyses chimiques, 1902.

TRILLAT. — Compte-rendu. Académie des Sciences, 1902.

TRILLAT. — Journal de chimie de Paris, 1903, t. 29, p. 281.

S. ZEISEL et R. FANTO. — Zeit. anal. ch. t. 42, p. 549 et 579. 1903.

WEIGERT. — Mittheil. Versuchstat. Klosternenbung, 1888, Heft, 5-59.

WEIGERT. — Zeitschrift augesv. chemie 1889, 54.

Journaux et Revues consultés [auteurs non mentionnés]

Annales de chimie analytique	*1890 à 1911*
Annales de Physique et Chimie	*1890 à 1911*
Bulletin Société de Chimie de Paris	*1885 à 1911*
Comptes-rendus de l'Académie des Sciences	*1885 à 1911*
Jahrsbarige für Chemie	*1900 à 1911*
Journal de Pharmacie et de Chimie	*1887 à 1911*
Journal de la Sté de Pharmacie de Bordeaux	*1890 à 1911*
Journal für praktische Chemie	*1900 à 1911*
Moniteur Scientifique du Dr Quesneville	*1895 à 1911*
Revue scientifique rose	*1890 à 1911*
Revue de viticulture	*1900 à 1910*